Bibliothek des
Zoologischen Institutes
Universität Mainz

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

118. BAND

ERSTES UND ZWEITES HEFT

MIT 2 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1939

Z. anal. Chem.

Band 118

Inhaltsverzeichnis

Heft 1 u. 2

Originalabhandlungen

Seite

Hackl, O., Verbesserung der Lithiumbestimmung in Mineralwässern und ein neuer Weg zur Lithiumbestimmung in Silicatgesteinen . . 1

Verda, A. und **Herzfeld, E.,** Über eine einfache Schnellmethode zur quantitativen Schätzung von Nicotin 9

Sarudi (v. Stetina), I., Die Trennung des Kupfers von Zink und Nickel mit Natriumthiosulfat in der Analyse des Neusilbers 13

Bălănescu, Gr. und **Motzoc, Maria D.,** Die Bestimmung von Aluminium mit o-Oxychinolin in Gegenwart von Eisen und Phosphorsäure 18

Pirtea, Th. I., Die gravimetrische Bestimmung des Antimons mittels o-Oxychinolins 26

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Elektrolysen (V. Sihvonen. J. Morsing. N. S. Kriwolutskaja. I. J. Rikkert. J. Guzmán und M. Rial. N. S. Krupenio) 30

Analyse von Elektrolyten (W. A. Settler. O. M. Sklowskaja und S. S. Gildowskaja. S. P. Ssoljakow) 31

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Blei (J. Gangl und Cornelia Brecher) 32

Phosphorsäure (J. I. Hoffman und G. E. F. Lundell) 33

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Getreide, Mehl, Backwaren, Teigwaren (J. Hladik. R. Müller. G. Giuliani und R. Riparbelli. E. F. Posorski. K. Mohs. H. Schmalfuß und H. Werner. W. Stoldt. W. Hofmann. Ch. Matejovský. E. A. Schmidt. J. Großfeld und K. Schwarz. H. Jesser. R. Maina. M. Henzi. B. Jelinek. R. M. Sandstedt. F. C. Hildebrand und B. A. McClellan. M. J. Blish und R. M. Sandstedt. W. F. Geddes und F. H. Lehberg. C. Enders) 34

Wasseruntersuchung (T. Tomiyama. T. Tomiyama und H. Suetomi. W. Skorecki. A. J. J. van de Velde. J. Grant. K. W. Brown und P. A. Villaruz. E. L. Breazeale und R. A. Greene. P. Hamer und H. E. Evans. L. Blanquet. P. P. Tully und N. M. Carter. L. A. Kulski und G. M. Mitilino. M. P. Babkin. J. C. Harral. Th. v. Fellenberg. W. Ohle. R. E. Larson. V. Beneš. E. Nolte und H. J. Bandt. G. Gad. D. M. Taylor. R. A. Greene und E. L. Breazeale. L. Urbányi. G. Gad und Käte Naumann) (mit 1 Abbildung) 41

Verschiedene Lebensmittel (D. I. Naiduss. W. W. Kiesewetter und S. L. Dikanskaja. J. Schapiro. R. Meurice und J. Cartiaux. E. F. Posorski. G. N. Murthy. S. Mihaéloff. A. D. Rich und J. J. Vollertsen. Gh. Ghimicescu und G. Kotsis. C. T. Townsend, J. A. Esty und F. C. Baselt. R. Dubrisay. J. Gascon und E. R. Scheggia. K. M. Renner. E. S. Miller. C. A. Mitchell. A. G. Bossin und S. E. Spektor) 48

Schokolade (F. Hoek. W. B. Walker und J. L. Wild) . . . 51

Bestimmung von Phenothiazin in Spritzrückständen auf Äpfeln (C. W. Eddy und F. De Eds) 52

Fortsetzung III. Umschlagseite

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

118. BAND

MIT 28 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1939/40

Z. anal. Chem.

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

ZK
1946 K 3108

Inhalt des 118. Bandes.

Originalabhandlungen.

Seite

Bălănescu, Gr. und **Motzoc, Maria D.**, Die Bestimmung von Aluminium mit o-Oxychinolin in Gegenwart von Eisen und Phosphorsäure 18

Balarew, D., Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkrystallsystemen VII (mit 1 Abbildung) 411

Becker, H., Maßanalytische Schwefelsäurebestimmung in schwefelsäurehaltiger Kaliumpermanganatlösung 263

Bitskei, J., Über die Volhardsche Methode und die gravimetrische Bestimmung des Chlorid-Ions 164

Bitskei, J., Über eine neue Rührmaschine (mit 1 Abbildung) 170

Eegriwe, E., Zum Nachweis von Cadmium und Magnesium 98

Enning, W., Gewichtsanalytische Kohlenstoffbestimmung in kohlenstoffhaltigen Bleikonzentraten 93

Foschini, A. und **Talenti, M.**, Über die Bestimmung des Formaldehyds. II. Mitteilung: Neues Verfahren mit Ammoniak (mit 1 Abbildung) 94

Hackl, O., Verbesserung der Lithiumbestimmung in Mineralwässern und ein neuer Weg zur Lithiumbestimmung in Silicatgesteinen . . 1

Karaoglanov, Z., Empfindlichkeit des Nachweises von Blei- und Sulfid-Ion als Bleisulfobromid $[(PbBr)_2S]$ 311

Malowan, L. S., Über eine neue Methode des qualitativen Goldnachweises 100

Müller, Ernst und **Stumpf, W.**, Über die Bestimmung von Jodid in Mineralwässern neben Bromid und großen Mengen Chlorid . . . 90

Permutit-Aktiengesellschaft, Bemerkung zu der Abhandlung „Über die Verwendung von basenaustauschenden Stoffen in der analytischen Chemie" von O. Samuelson 102

Pirtea, Th. I., Die gravimetrische Bestimmung des Antimons mittels o-Oxychinolins 26

Reimers, F., Über die Bestimmung des Jods in der Schilddrüse 399

Ripan-Tilici, Raluca, Argentometrische Titration des Cyan-Ions mit Diphenylcarbazon als Indikator 305

Ripan-Tilici, Raluca, Maßanalytische Bestimmung des Nickel-Ions mit Kaliumcyanid und Diphenylcarbazon als Farbstoffindikator . . 308

Sarudi (v. Stetina), I., Die Trennung des Kupfers von Zink und Nickel mit Natriumthiosulfat in der Analyse des Neusilbers 13

Schleicher, A., Neue Bewertungen analytischer Methoden (mit 1 Abbildung) 81

Schütze, M., Die direkte Bestimmung des Sauerstoffs in Zinkoxyd (mit 1 Abbildung) 241

Schütze, M., Ein neues Verfahren zur direkten Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen (mit 4 Abbildungen) 245

Spielhaczek, H., Beitrag zur Bestimmung des Fluors im Kryolith nach der Methode von A. Greeff 161

Steuer, H., Zur Kenntnis der potentiometrischen Analyse der Metalle der Schwefelammoniumgruppe 385

Seite

Verda, A. und **Herzfeld, E.**, Über eine einfache Schnellmethode zur quantitativen Schätzung von Nicotin 9

Zimmermann, W., Mikroanalytische Ausführungsform der direkten Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen (mit 4 Abbildungen) 258

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. O. Fuchs. R. Klockmann. Edith Kroupa. H. Mesech. A. Schleicher.

Elektrolysen (V. Sihvonen. J. Morsing. N. S. Kriwolutskaja. I. J. Rikkert. J. Guzmán und M. Rial. N. S. Krupenio) 30

Analyse von Elektrolyten (W. A. Settler. O. M. Sklowskaja und S. S. Gildowskaja. S. P. Ssoljakow) 31

Literatur (R. Breckpot, A. Gatterer, W. Gerlach, G. Scheibe und F. Twyman. H. Kaiser. J. A. C. McClelland und H. K. Whalley. A. Gatterer und J. Junkes. G. Scheibe und J. Martin. W. Rollwagen. A. Mittasch. W. Kordatzki. P. Wessel. G. M. Ott. Remsen-Reihlen. A. Thiel. Union Internationale de Chimie) 102

Internationale Tabelle der stabilen Isotopen für 1939 (Atomkommission der Internationalen Union für Chemie: F. W. Aston, N. Bohr, O. Hahn, W. D. Harkins, R. S. Mulliken und M. L. Oliphant) 106

Calorimetrie (Kommission für Thermochemie der Union Internationale de Chimie. W. A. Roth) 107

Qualitative Analyse (A. A. Benedetti-Pichler, W. R. Crowell und Clarence Donahoe. A. A. Benedetti-Pichler und J. T. Bryant. M. Stschigol. G. Erényi. H. Schneider. M. J. Schapiro. J. T. King und S. E. Wolfe. A. L. Lichtenau. J. Fischer. P. Wenger, R. Duchert und C. P. Blancpain. W. Stefanowski und Jadwiga Wisniewska. N. W. Wawilow. I. M. Kolthoff und F. S. Griffith. J. Barlot. Th. A. Thomson. Ploetz und Drotschmann. S. Augusti. C. Mahr. R. Schoental. L. Szebellédy und M. Ajtai. L. Rossi, C. A. Lenaro und I. Lusin. Joseph Hoffmann. I. M. Korenman. E. B. Sandell, Dorothy M. Wishnick und Ethel L. Wishnick. F. Schwarz. N. A. Tananajew und R. A. Lowi. O. Pročke und R. Uzel. J. P. Wolotschnewa. A. L. Engel. C. Duval und G. Mazars. N. A. Tananajew und M. S. Woschtschinskaja. M. C. Oakes. L. van Itallie. H. Meixner. O. S. Duffendack und R. A. Wolfe. V. Anger und S. Wang. M. P. Babkin. M. J. Schapiro und M. I. Rud. H. A. Liebhafsky und E. H. Winslow. C. F. Miller. T. Boyd, E. F. Degering und R. N. Shreve. A. Saifer und J. Hughes. G. H. Wagenaar. M. Singh. W. A. Hynes und L. K. Yanowski. I. M. Kolthoff und H. C. Yutzy. L. W. Seljach. A. C. Shead) 107

Literatur (D. Balarew. F. Twyman). 264

Qualitative Mikroanalyse (E. Schröer. F. Halla und F. Ritter. F. Feigl und V. Demant. Richard Berg und M. Teitelbaum) 265

Seite

Mikrobestimmung von Sulfatlösungen (E. Abrahamczik und F. Blümel. F. Henle) 268

Mikroanalytische Verwertung von Diarylcarbazonen (P. Krumholz und F. Hönel) 270

Potentiometrische p_H-Bestimmung (W. M. Bright und E. L. Miller. C. E. Zo Bell und S. C. Rittenberg. P. Wulff. O. Lazar und A. H. Meyling. E. G. Voiret. Y. Kauko und A. Airola. A. Airola. W. J. Harmer. A. E. Cameron. K. Schwabe. G. Parsy. P. A. Krjukow und A. A. Krjukow. H. Bender und D. J. Pye. M. J. Dallemagne. G. Haugaard. M. Dole und B. Z. Wiener. J. L. Gabbard und M. Dole. E. S. Amis und J. L. Gabbard. M. Dole. J. Powney und D. O. Jordan. D. O. Jordan. W. S. Finkelstein und I. S. Tartakowski. D. I. Hitchcock und Alice C. Taylor. D. I. Hitchcock. H. S. Harned und R. W. Ehlers. L. F. Nims. B. B. Owen. R. Rosenthal, A. E. Lorch und L. P. Hammett) (mit 6 Abbildungen) 322

Qualitative und quantitative Spektralanalyse (Fr. Klauer. J. A. M. van Liempt und S. H. R. Visser. P. L. Günther und F. A. Paneth. A. Gatterer. J. Heyes. W. Strock. E. Preuss. A. de Gramont. R. Bossuet. V. Gazzi. J. Jannin. J. M. Tolmatschew. W. Kemula und J. Rygielski. Katharine Way und J. M. Arthur. W. Gerlach und Else Riedl. J. S. McHargue und R. K. Calfee. R. K. Calfee und J. S. McHargue. W. Albertson. H. Bauer. G. Piccardi. A. S. King. A. Gatterer und J. Junkes. G. v. Hevesy und Hilde Levi. O. S. Plantinga und C. J. Rodden. S. Piña de Rubies und Josefina G. Aguado. S. A. Borowik und N. M. Gudriss. J. J. Manning und J. Coull. C. C. Nitchie und G. W. Standen. W. W. Nedler. A. K. Russanow. J. Papish, L. E. Hoag und W. E. Snee. A. W. Petrey) 332

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

H. Barber. R. Fresenius. O. Fuchs. Edith Kroupa. H. Mesech. R. Reissner. H. Schnellenbach.

Blei (J. Gangl und Cornelia Brecher) 32

Phosphorsäure (J. I. Hoffman und G. E. F. Lundell) 33

Literatur (Erna Brennecke. C. A. Rojahn) 130

Bestimmung von Calcium neben Phosphor (R. C. Wiley und A. Yedinak) 131

Trennung von Titan und Zirkon von andern Elementen (C. T. Simpson und G. C. Chandlee) 131

Oxydation von Vanadin in stark alkalischem Medium (O. Tomiček) . 132

Literatur (E. Merck) 271

Bestimmung der Legierungselemente in Rotguß- und Bronzematerialien (K. Brückner) 272

Colorimetrische Bestimmung des Eisens (A. Thiel und E. van Hengel. A. Thiel) 273

Blei (J. J. Lurje und L. B. Ginsburg. J. E. Clennell. J. Hanuš und V. Hovorka) 276

Bestimmung von Borsäure, Zink und Eisen im Zinkelektrolyten (W. F. Chotzialowa) 277

Zink (K. Zablinsky) 277

Seite

Antimon (L. Fauchon) 277

Cadmium (J. J. Lurje und M. I. Troitzkaja) 278

Schnellbestimmung von Überzügen auf Metallen (H. Nachtsheim und J. Hoekstra. A. Vollmer) 278

Bestimmung von Quarz in Industriestaub (F. H. Goldman. A. Knopf) 278

Schnellanalyse von Korund (F. J. Galachow) 279

Bestimmung von Nitroprussiaten (O. Tomiček und J. Kubík) . 279

Edelmetalle (C. Duval und P. Fauconnier. J. B. Kushner. L. Weisberg. W. E. Caldwell und L. E. Smith. W. E. Caldwell und K. N. McLeod. R. Schöntal) 347

Arsen (N. M. Miloslawski, L. A. Ljubimowa und L. A. Belogorskaja. M. K. Fokina. A. B. Dranowski) 352

Bestimmung von Rhodanwasserstoffsäure, arseniger Säure und Antimon (T. Nakazono und S. Inoko) 353

Bestimmung von Arsen, Antimon und Zinn in Legierungen (J. A. Scherrer) (mit 1 Abbildung) 353

Mangan (R. G. Harry. W. F. Stefanowski. I. M. Kolthoff und E. B. Sandell. L. M. Larsen. F. W. Scott. E. B. Sandell, I. M. Kolthoff und J. J. Lingane. W. F. Stefanowski und O. M. Libman. J. Leroide und A. Bruiltet. J. H. van der Meulen. H. Ditz. A. I. Malkow, I. U. Mischustin und I. A. Kasarnowski. I. Majdel. M. Sekino. D. Lombardo. J. I. Hoffman. J. H. Spillane. F. Spindeck. J. Brinn. H. A. Kar. L. H. James. A. P. Dubinski und I. G. Kopylow. A. Cotti. M. L. Malaprade. B. Bagshawe. N. F. Michailowa. H. Leitmeier. G. Landesen. D. Totoiescu. F. G. Germuth. C. F. Miller. F. Alten und H. Weiland. G. J. Hough. R. C. Stratton, J. B. Ficklen und W. A. Hough. N. A. Clark. S. N. Rosanow und D. W. Woskressenskaja. H. E. Walters. S. W. Potapenko. L. A. Dean und E. Truog. B. Park. J. L. Kassner, R. B. Hunze und J. N. Chatfield. K. A. Nenadkewitsch. O. Tomiček und J. Kalný. A. M. Sanko und W. F. Stefanowski) 359

Photometrische Bestimmung von Mangan, Nickel und Phosphor in Eisen und Stahl (W. M. Murray und S. E. Ashley. G. Bogatzki) 374

Eisen (O. Baudisch. M. Ferrich. E. Wainer. F. H. Campbell und R. H. Hook. A. M. Malkow. E. Voyatzakis. H. W. Jones. H. E. Crossley. Mary Elvira Weeks. G. F. Smith und H. H. Bliss. P. Fleury und J. Marque. A. S. Seidess und W. N. Ssweschnikowa. K. Schorlemmer. A. T. Tscherny. W. M. Thornton jun., R. Roseman und S. I. Katzoff. W. M. Thornton jun. und R. Roseman. W. Ackermann. F. Kaufmann. L. Mathesius. A. M. Zanko und A. L. Dawydow. C. J. Schollenberger. W. F. Pond. G. Agamennone. A. F. Fioletowa und S. Chaikina. B. Park. A. R. Rescorla, E. M. Fry und F. L. Carnahan. W. D. Bonner und H. Romeyn jun. P. K. Winter und H. V. Moyer. B. A. Soule. N. H. Furman und E. B. Wilson jun. N. A. Shishacow. P. Spacu. J. Hanuš und F. Vorišek. B. Solaja und V. Matovinovič. A. Jilek und V. Vicovský. P. L. L. Robinson und W. E. Scott. N. I. Matwejew. F. Hazel und C. H. Sorum. E. Diepschlag und E. Horn. L. Wöhler, F. Martin und E. Schmidt. E. Schröer. T. Szaffka. R. Stumper. O. Grube. E. Burkser, W. L. Milgewskaja und R. W. Feldmann. J. J. Egan, W. Crafts und A. B. Kinzel. S. L. Hoyt und M. A. Scheil. W. Hare, L. Peterson und G. Soler. F. W. Scott. A. G. Bogdantschenko) 415

Seite

Untersuchung von Ferrosilicium (W. Schut und J. D. Jansen. J. L. Sauber und A. L. Worobjew) 430

Bestimmung von Eisen und Aluminium in natürlichen Calciumphosphaten (H. Terlet und A. Briau) 432

Cadmium (Hellmut Fischer und Grete Leopoldi. A. Wogrinz) 432

Bestimmung von Zinn in Cassiteriten (A. Wogrinz) 434

Nickel und Kobalt (E. Azzarello, A. Accardo und F. Abramo. G. Spacu und C. Gh. Macarovici. P. Wenger, Ch. Cimerman und A. Corbaz) 434

Edelmetalle (S. W. Pennycuick und C. E. Woolcock. W. E. Caldwell und K. N. McLeod. J. Trtílek. E. E. Halls) . . 435

Bestimmung von Barium und Blei (H. N. Terem) 437

Mikro-Silicatanalyse (F. Hecht. M. Shioiri und S. Mitui) . . 438

Mikro-Mineralanalyse (F. Hecht) 444

Mikroanalyse anorganischer Stoffe (S. Augusti. I. P. Alimarin und B. I. Fried. W. R. Schoeller. C. S. Palmer und R. Adams. A. Martini) 444

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. L. Hänel.

Literatur (A. Butenandt, W. N. Haworth, F. Kögl, E. Späth und L. Zechmeister. K. Freudenberg. Y. Asahina. H. Rudy. C. R. Harington. E. L. Hirst. G. Zemplén. L. Zechmeister und G. Tóth. E. Späth und F. Kuffner. V. Grignard, G. Dupont und R. Locquin. F. Salmon-Legagneur. R. Padova. H. J. Goudet) 171

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Gossypol (J. O. Halverson und F. H. Smith. F. H. Smith) 172

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio. R. Fresenius. L. Hänel. Edith Kroupa. R. Strohecker.

Getreide, Mehl, Backwaren, Teigwaren (J. Hladik. R. Müller. G. Giuliani und R. Riparbelli. E. F. Posorski. K. Mohs. H. Schmalfuß und H. Werner. W. Stoldt. W. Hofmann. Ch. Matejovský. E. A. Schmidt. J. Großfeld und K. Schwarz. H. Jesser. R. Maina. M. Henzi. B. Jelinek. R. M. Sandstedt. F. C. Hildebrand und B. A. McClellan. M. J. Blish und R. M. Sandstedt. W. F. Geddes und F. H. Lehberg. C. Enders) 34

Wasseruntersuchung (T. Tomiyama. T. Tomiyama und H. Suetomi. W. Skorecki. A. J. J. van de Velde. J. Grant. K. W. Brown und P. A. Villaruz. E. L. Breazeale und R. A. Greene. P. Hamer und H. E. Evans. L. Blanquet. P. P. Tully und N. M. Carter. L. A. Kulski und G. M. Mitilino. M. P. Babkin. J. C. Harral. Th. v. Fellenberg. W. Ohle. R. E. Larson. V. Beneš. E. Nolte und H. J. Bandt. G. Gad. D. M. Taylor. R. A. Greene und E. L. Breazeale. L. Urbányi. G. Gad und Käte Naumann) (mit 1 Abbildung) 41

Seite

Verschiedene Lebensmittel (D. I. Naiduss. W. W. Kiesewetter und S. L. Dikanskaja. J. Schapiro. R. Meurice und J. Cartiaux. E. F. Posorski. G. N. Murthy. S. Mihaéloff. A. D. Rich und J. J. Vollertsen. Gh. Ghimicescu und G. Kotsis. C. T. Townsend, J. A. Esty und F. C. Baselt. R. Dubrisay. J. Gascon und E. R. Scheggia. K. M. Renner. E. S. Miller. C. A. Mitchell. A. G. Bossin und S. E. Spektor) 48

Schokolade (F. Hoek. W. B. Walker und J. L. Wild) . . . 51

Bestimmung von Phenothiazin in Spritzrückständen auf Äpfeln (C. W. Eddy und F. De Eds) 52

Bestimmung von Vanillin (T. C. Daniels, B. Emery und Dorothy Prather) (mit 1 Abbildung) 52

Untersuchung von Ziegeltee (L. Schuler) 52

Luftuntersuchung (N. P. Komar und W. P. Majewskaja. N. P. Komar, P. J. Ljubimow und W. A. Minakow. N. P. Komar, N. A. Ssergunin und P. B. Fainberg. F. Spausta. S. M. Tschumanow und M. B. Axelrod) 53

Stärkebestimmung (M. V. Ionescu und H. Slusanschi. J. J. Chinoy) 54

Käse (A. Péter. F. W. Gutsche. G. Génin. K. Wolf und M. G. Malm) 54

Milch (J. Fořt. I. C. Gunsalus und C. N. Stark. G. Bognár und Th. Forgačs. G. Roeder. C. Schenk) 56

Literatur (A. Beythien. W. Kittel, W. Schreiber und W. Ziegelmayer. G. W. A. Brischke) 132

Fettuntersuchung (J. Großfeld und K. Höll. J. Großfeld. K. A. Pelikan und J. D. v. Mikusch. B. Paschke. A. Wlassow. F. Wiedmann. W. Trappe. M. Dechigi. G. W. S. Blair. E. Percs. A. F. Nelson, P. De Courcy, H. Matthews und C. J. Robertson) (mit 1 Abbildung) 133

Untersuchung von Kaffee (K. H. Slotta und K. Neißer. Thiellement und D. Florentin) 137

Schädlingsbekämpfungsmittel (W. Ralston) 138

Bestimmung der Mineralbestandteile in pflanzlichen Stoffen und Nahrungsmitteln [I. Sarudi (v. Stetina)] 139

Bier (B. D. Hartong. O. C. Orneas. E. Bloch) 139

Rohfaserbestimmung (O. Ring. L. v. Telegdy-Kováts) . . . 139

Fette und Öle (J. Großfeld. W. F. Epple und B. E. Horrall. R. Dias da Silva. W. H. Curtin und K. H. Clough. Internationale Kommission zum Studium der Fettsubstanzen. H. P. Kaufmann und L. Hartweg. N. Rubinski und M. Barmitschewa. P. G. Hafner, R. H. Swinney und E. O. West. S. Knudsen und A. Sörensen. A. Bömer und B. Hagemann. M. Vitoux und C. F. Muttelet. H. Schmalfuß und Helene Schmalfuß. H. P. Kaufmann und H. Fiedler. E. Glimm, L. Kludzinski und H. Fleischhauer. A. Faure und R. Pallu. J. Pien. K. H. Bauer und L. Seber. D. Florentin. E. Glimm und A. Semma) (mit 1 Abbildung) 173

Vitamine (Th. Guthe und K. K. Nygaard. L. Espil und L. Genevois. H. Fiedler. P. Karrer und H. Keller. L. K. Wolff. A. T. Freses. K. P. Basu und M. C. Nath. M. Ott) (mit 1 Abbildung) 184

Wasser (T. Tomiyama und H. Suetomi. R. A. Schrabstein. R. Danet. G. J. Sizoo und C. P. Koene. R. Kolkwitz) 187

Seite

Mehl, Teig und Teigwaren (R. A. Bottomley. M. J. Blish und R. M. Sandstedt. R. Marinelli. A. Caló und F. Muntoni. J. A. Shellenberger. R. Strohecker, R. Vaubel und O. Heuser. P. Duquénois) 188

Milch und Kondensmilch (J. A. Keenan, W. D. Barrett und H. Rutan. D. Raffaelli. A. Maschkowa) 189

Luft und Dampf (E. Briner. J. S. Burksser und W. W. Burksser. H. B. Elkins, A. K. Hobby und J. E. Fuller. W. P. Majewskaja. J. Haslam und G. Moses) 190

Nachweis des echten Pergamentpapiers (E. Bohm) 191

Nachweis von aufgeschlossenem Milcheiweiß in Wurstwaren (A. Schneck und M. Ziegler) 191

Analyse von Konserven und Marmeladen (J. W. Sale) 191

Kohlenhydrate (B. P. Ljubin und S. L. Dikanskaja. H. Schmidt-Hebbel und Rosa Medvinsky. J. Terrier. F. W. Edwards, H. R. Nanji und W. R. Chanmugam) 191

Bestimmung der Schaumhaltigkeit kohlensäurehaltiger Getränke (L. Heß) 194

Bestimmung des α-Hopfenharzes (G. Hagues und A. W. D. Hartley) 195

Trockenextraktbestimmung von Wein, Essig und Bier (Gh. Ghimicescu) 195

Unterscheidung von Vanillin und Bourbonal (F. Hoeke) 195

Tabak und Tabakrauch (A. Wenusch. A. Wenusch und R. Schöller. W. Preiß. A. Wenusch und G. Bilowitzki. A. Orechoff und G. Menschikoff. F. Fromm. C. Pyriki. R. M. Cone und L. H. Davis. J. Bodnár und vitéz L. Nagy. L. Barta. R. Peter. vitéz L. Nagy. I. Vlădescu und I. Zaporjanu. I. Vlădescu. Th. Andreadis, E. Toole und X. Binopoulos. O. Lazar und A. H. Meyling) (mit 1 Abbildung) 195

Alkoholische Getränke (A. Guillaume und Schweitzer. E. Walter. C. Luckow. F. L. Martin. J. Gramadzkis. C. v. Schéele, I. Afzelius und K. Leander. J. Jerschow. W. Jerschow. L. Zimbler. C. Enders und K. Kärnbach. G. Medwedew und A. Schelaumowa) 205

Öle (K. V. Giri und P. N. Bhargava. P. Carnot und H. Mauban. R. J. Bruce und P. G. Denley) 279

Hopfen (D. E. Bullis. T. K. Walker und J. J. H. Hastings) . 281

Mikrobestimmung von Glycerin in Fett und Phosphatiden (G. Blix) 283

Mikrochemische Untersuchung von Lebensmitteln (W. Diemair und G. Herrmann-Tross. Gh. Ghimicescu) 375

Zucker (V. J. Harding und Th. F. Nicholson. Th. F. Nicholson. J. H. Foulger. H. W. Raybin. F. Fischl. Ch. F. Poe, Mary Cooley und N. F. Witt) 447

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. K. Fresenius. R. Fresenius. L. Hänel. W. Herzog. Edith Kroupa. R. Strohecker.

Papier und Papierrohstoffe (M. Brot und A. Albarranc. M. I. Koifman und O. W. Ssolowjewa-Almasowa. O. Maass. S. V. Sergeant. S. S. Aiyar und P. S. Krishnan. O. M. Halse. G. L. Larocque. K. Schwabe) 57

Seite

Kautschuk (J. Cherasskowa und J. Korssunskaja. N. Andrejew und W. Nasarow. I. Taranenko. J. Peregud. S. Ginsburg, A. Deretschinskaja und I. Kissin) 59

Baumaterialien (C. R. Platzmann. G. Wiley und D. C. Coulson. O. Graf und K. Walz. S. Rordam. W. A. Kind und W. F. Shurawlew. L. Ebert und E. Waldschmidt) 61

Holz (W. G. Campbell und L. H. Smith. W. G. Campbell und St. A. Bryant. A. Breazzano) 63

Viscosimetrie (O. Amsel und H. Seeles. P. Walther. E. W. Dean und G. H. B. Davis) 65

Stabilitätsprüfung von Nitrocellulose (E. Berl, G. Rueff und Ch. Carpenter. F. E. C. Scheffer und J. P. Treub) 65

Bestimmung des Wirkungsgrades von Ätzkalk (E. Schild und A. Knorr) 66

Über das C. G. Burna-Gascalorimeter (E. Galle und W. Friedl) 66

Zur Aufbewahrung von Oleumproben (John R. Smith) 66

Essenzen (J. Ripert. A. B. Luque. A. Ellmer) 66

Literatur (J. D'Ans. K. Wagenmann. Richard Berg. K. R. Andreß. G. Rienäcker. J. Heyrovský. G. Mann. K. R. Andreß und K. Wüst. G. Hesse. M. Haitinger. A. Winkel und H. Siebert. A. A. Benedetti-Pichler und H. Lieb. F. Löwe. W. Meidinger. Verein Deutscher Ingenieure. W. Matz. E. Wicke. Hermann Mayer) 140

Leder, Gerberei (J. Auškaps. C. van der Hoeven. L. A. Cuthbert, D. Williams und J. E. McNutt. B. N. Dranitzyn. F. W. Horst. G. A. Labsin. N. S. Fokina. A. Krylewskaja und D. Rodgorelskaja. K. Klanfer und A. Luft. V. Kubelka. V. Kubelka und V. Němec. B. Köhler. A. C. Orthmann, J. G. Surak und J. R. Koch. S. A. Pawlow. A. F. Schak. P. H. Prausnitz. E. Stiasny. K. Szapla) 141

Chemische Prüfung von Kunststoffen (L. Metz) 147

Brennstoffe, Kraftstoffe (M. N. Dudinski und W. K. Nikiforow. P. Woog, J. Givaudon und P. Dacheux. M. G. Schifrin. W. T. Palwelew. F. Zetzsche und E. Ziegler. K. Säuberlich. G. A. Sikejew. J. I. Kasakow. H. Seebaum und E. Hartmann. V. Prever und N. Foglino. B. Steiger. R. Juza und R. Langheim. H. Siebeneck. W. Ulrich. G. Edgar und G. Calingaart. E. W. Ellis. C. Cândea und E. Macovski. H. Hock und O. Schrader. H. Hock und W. Susemihl. J. A. Yule und C. P. Wilson. R. Vondráček und J. Dostál. C. H. Fisher und A. Eisner. Ch. M. Blair. S. J. Kossolapow und M. I. Jagnjatinski. B. G. Šimek und Z. Beránek. G. Kraemer und A. Spilker. V. Sliva. M. Marder. W. Bielenberg. F. N. Laird. D. J. W. Kreulen. R. Heinze und M. Marder) 208

Öle (R. T. Sheen und L. Kahler. R. G. Larsen. E. P. Kohler und N. K. Richtmyer. K. S. Gibson. E. S. L. Beale. R. N. Evans und J. E. Davenport. A. B. Ralston, E. J. Hoffman und E. S. Stephens. M. Blagodarov) 223

Seife, Waschmittel (K. Burgdorf. Vizern und L. Guillot. H. P. Kaufmann, J. Baltes und F. Josephs. H. P. Kaufmann und H. Barich. W. C. Preston. M. Schpak) . . . 226

Futtermittel (C. A. Ayre. D. D. van Slyke. H. O. Calvery. H. B. Vickery und C. S. Leavenworth. W. S. Ferguson und G. Bishop. W. S. Ferguson. W. J. Peterson, J. S. Hughes

Seite

und H. F. Freeman. O. Flieg. G. A. Guanzon und W. M. Sandstrom. G. S. Fraps. A. D. Dickson, H. Otterson und K. P. Link. E. Anderson. F. W. Norris und C. E. Resch. Kennedy. H. K. Nason. F. E. Nottbohm und Fr. Mayer. E. Rauterberg und E. Knippenberg. P. Schwarze. E. Szonntag. W. Lepper. W. Stollenwerk. E. Vahlkampf. T. Wijkström) 229
Untersuchung von Waschmitteln (A. Bohanes) 283
Kautschuk (E. W. Booth und D. J. Beaver) 284
Asphalt, Teer (E. Feil. W. A. Lanin, A. P. Ssiwerzew, S. I. Budsko und T. A. Jurjewa. G. L. Oliensis) 285
Baustoffe (D. I. Watson. A. Travers und F. Clause. H. E. Schwiete) 286
Feuerfeste Stoffe (F. Cherpillod. R. C. Wells und R. E. Stevens. J. C. Hillyer. A. M. Trachtenberg. P. S. Roller) . . . 288
Phenyl- und Tolylperisäure (N. Bunzelman) 289
Bestimmung der Chromotropsäure in der technischen H-Säure (R. Joszt) 289
Harze, ätherische Öle (W. Sandermann. G. Dupont. W. C. Smith) 290
Wasser (J. v. Makray. D. Dickinson) 292
Unterscheidung von Casein- und Blutalbuminleimen in Sperrholz (B. J. Rendle und G. L. Franklin) 292
Bestimmung von basischem Stickstoff in pflanzlichen Geweben (W. W. Umbreit und P. W. Wilson) 293
Dichtebestimmung bei puderförmigen Stoffen (P. Bary) 293
Nachweis explosiver Gase (S. J. Modzikowski) 293
Adsorption mit Kieselsäuregel (E. Ledoux) 294
Geruchsbestimmung in klimatisierten Räumen (V. A. Gant und H. D. Shaw. V. A. Gant) 294
Dextrinanalyse (P. G. Jackson) 294
Leder, Gerberei (V. Kubelka. V. Kubelka und V. Němec. M. J. Kutowski und S. M. Cholmjanskaja. I. S. Petrow und A. N. Gassnikow. Internationaler Verein der Lederindustrie-Chemiker. F. Stather. G. Baldracco. J. Jány) (mit 1 Abbildung) 295
Mikrochemische Materialprüfung (Y. Kondo) 297
Kautschuk (A. L. Klebanski und M. Rachlina. R. Pummerer und F. J. Mann. K. Shimada. J. Cherasskowa, J. Korssunskaja und L. Weissbrut. D. Craig) (mit 1 Abbildung) . 380
Bestimmung von Auripigment in Schellack (F. Taradoire) . . 382
Baumaterialien (H. Hecht, M. Pulfrich und W. Hornke. P. J. Carriquiriborde. O. G. Patch. R. Grün und R. Tiemeyer. D. O. Woolf. H. Hecht. T. Mizuno. N. A. Toropow und P. D. Katzenellenbogen. J. W. Dennis. K. Watanabe. A. Steopoe. W. W. Kind. J. J. Fox. A. M. Schtschepetow. A. N. Iwanow, W. K. Pamjan und W. M. Koldobenko. I. W. Tawanetz. W. F. Shurawlew und B. M. Schamssonowa. W. A. Ssyromjatnikow und A. A. Asstanina) 450
Asphalt (R. R. Thurston und B. Weetman. F. Neuber. E. O. Rhodes und E. W. Volkmann. E. Thelen) 455
Keramik (K. Pfefferkorn und J. Boden. J. F. Haseman. H. Hein. G. A. Loomis. T. Eder. R. B. Forster, I. S. Uppal und K. Venkataraman) 456
Glas (M. A. Besborodow und N. O. Abeltschuk. P. Gilard, L. Dubrul, F. Jamar und D. Crespin. J. M. Brumberg. R. M. King. W. G. Woano. J. Enß. L. B. Poljakowa) . . 460

Seite

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. R. Fresenius. E. Schubert.

Literatur (K. H. Bauer) 238
Bestimmung von Ecgonin und seinen Derivaten (A. Torricelli) 239
Bestimmung von Schwefel und Arsen in Arzneimitteln (E. Schulek und O. Clauder. E. Schulek und L. Szlatinay) 298
Eisenpräparate (C. G. Lyons und F. N. Appleyard. C. Morton und D. C. Harrod. G. J. W. Ferrey) 301
Bestimmung von Jod (J. C. de Jong) 302
Untersuchung von Stannoxyltabletten (H. J. van Giffen) . . . 302
Bestimmung von Natriumglycerophosphat (S. Babitsch) . . . 303
Titerstellung von 0,1 n-Thiosulfatlösung (E. Tschirch) 303
Nachweis von kolloidem Ceroxalat (E. Herrmann) 303

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. R. Fresenius. K. Hinsberg. Edith Kroupa.

Bestimmung von Chlor, Brom, Jod, Schwefelsäure und Phosphorsäure in biologischen Substraten (Helmut Müller. J. W. Cavett und C. E. Holdridge. C. E. Holdridge und J. W. Cavett. K. Lang. J. V. Dubský und J. Trtílek. R. K. Christy und W. Robson. M. Paget. T. Leipert. R. Indovina. H. Kirchhof. W. Ruff. T. V. Letonoff und J. G. Reinhold. E. G. Wakefield. A. Friedrich und F. Mandl. R. S. Hubbard. B. S. Kahn und S. L. Leiboff. D. P. Cuthbertson und S. L. Tompsett. St Lorant. St. Lorant und H. Herzog. E. Øllgaard. C. L. Cope. Power. W. S. Hoffman und R. Cardon. K. Yoshino. A. Sato und Hoshi. Müller. D. R. Davies und W. C. Davies. A. Schäffner und F. Krumey. C. J. King und G. E. Delory. K. Lang und M. Miethke. C. Tropp, O. Seuberling und B. Eckardt. W. R. Bloor. M. Jowell und E. W. Lawson. W. Lintzel und G. Monasterio. S. J. Thannhauser und P. Setz. S. Katsura, T. Hatakeyama und K. Tajima) 67
Literatur (E. Abderhalden) 147
Bestimmung organischer Blut-, Harn- und Pflanzenbestandteile (C. Olson. M. C. Billimoria. F. Werr. L. Jendrassik und A. Polgar. H. Sharlit. M. H. Lee und E. M. Widdowson. B. H. Archer und G. P. Robb. E. J. Conway. Florence Beattie. I. M. Diller. M. L. Bierbrajer. A. Kern und E. Stransky. M. Florkin. K. Dirr und H. L. Schade. A. Harden und R. V. Norris. A. Fujita und K. Okamoto. W. S. Hoffman. G. Sankaran und K. Rajagopal. Kathrin Heck, W. H. Brown und P. L. Kirk. E. Lasausse, R. Kermarec und I. Frocrain. G. Joachimoglu und K. Panagopoulos. J. K. Parnas und B. Umschweif. D. Ferdmann. J. K. Parnas und C. Lutwak-Mann. K. Lohmann und Ph. Schuster. Th. Wagner-Jauregg. S. Rapoport. J. Henry-Cornet und L. Henry. L. Jendrassik und P. Gróf. M. Weiß) 148
Nephelometrie der Amylase (I. A. Remesow. H. Kleinmann) 240
Untersuchung von Peptisierungsprozessen (I. P. Stepanowitsch) 240
Mikronachweis von Vitamin C (K. V. Giri) 383
Mikrobestimmung von Calcium und Phosphor in biologischen Substanzen (R. Lindner und P. L. Kirk. P. Iversen) 461

Johannes Gutenberg-Universität Zoologisches Institut Mainz

Verbesserung der Lithiumbestimmung in Mineralwässern und ein neuer Weg zur Lithiumbestimmung in Silicatgesteinen.

Von

Oskar Hackl.

Chemisches Laboratorium der Reichsstelle für Bodenforschung, Zweigstelle Wien.

[Eingegangen am 21. Juli 1939.]

Die genaue Bestimmung des Lithiums in Mineralwässern war bisher eine schwierige und sehr langwierige Aufgabe[1]). Im folgenden wird deshalb über einige im Verlauf eines langen Zeitraumes gesammelte Erfahrungen berichtet.

Eine der besten Methoden ist die von L. W. Winkler[2]), die aus dem Gemenge der Alkalichloride das Lithiumchlorid durch Isobutylalkohol extrahiert und dann das Lithium als Sulfat wägt. Dabei sind als Korrektur für die mit dem Lithiumchlorid gelösten Spuren der anderen Alkalichloride nach Winkler für je 10 *ccm* Isobutylalkohol 0,5 *mg* abzuziehen. Doch ist dieser Wert keine Konstante, sondern er schwankt etwas. Ich fand z. B. einmal 0,3 *mg*, K. Fabich 0,8 *mg*, und man wird deshalb für genaue Bestimmungen sich jeweils diese Korrektur selbst ermitteln, anstatt obigen Durchschnittswert zu verwenden.

---

[1]) Deshalb haben sich Mineralwasseranalytiker, darunter z. B. sogar auch der berühmte E. Ludwig, diese Aufgabe gern in ganz unzulässiger Weise wesentlich erleichtert durch Anwendung der sehr einfachen und raschen, aber zu groben Fehlern führenden „indirekten" Bestimmung. O. Hackl, Internat. Mineralquellen-Ztg. Wien **36**, Nr. 3 S. 5, Nr. 6 S. 2, Nr. 7/8 S. 4, Nr. 8/9 S. 3, Nr. 10/11 S. 3, Nr. 11 S. 2, Nr. 12 S. 5 (1935); **37**, Nr. 1/2 S. 1, Nr. 2/3 S. 3 (1936). — [2]) Diese Ztschrft. **52**, 628 (1913); siehe auch A. Rüdisüle, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, VI, 1. Teil, S. 559 (1923). Bei starken Solquellen erhält man an der Stelle, wo nach Winklers Vorschrift nur mehr ungefähr 1 *g* Salz vorhanden sein soll, manchmal ein Mehrfaches davon. Man kann dann anstatt des Winklerschen Anreicherungsverfahrens durch Konzentrieren bis zur Salzausscheidung und Zugabe der zehnfachen Menge Alkohol (wobei in solchem Fall durch die große Salzmenge das verbleibende Wasservolumen größer ist, so daß wieder mehr Salz gelöst bleibt) auch bis zur Paste eindampfen und mit 30 – 50 *ccm* Alkohol extrahieren. Doch soll man dann den Rückstand lösen, nochmals bis zur Paste eindampfen, extrahieren und die Auszüge vereinigen. Beim Eindampfen vor dieser Extraktion des Lithiums mit Äthylalkohol ist es wichtig, die Salzlösung fleißig zu rühren, damit sich nur kleine Krystalle bilden.

Erst wenn bei neuerlicher Extraktion das Gewicht sich um weniger als 1 *mg* erhöht (die Gewichtszunahme also unter 0,5 *mg* Lithiumsulfat, entsprechend unter 0,1 *mg* Li bleibt), kann man aufhören. Übrigens kommt es vor, daß — wenn die Extraktion mit Isobutylalkohol sogar öfter als dreimal wiederholt wird (und obwohl mit Winklers „Lauge" keine Fällung mehr entsteht) — noch immer eine Gewichtszunahme von 1—2 *mg* eintritt, die bei weiterer Extraktion nicht rasch abnimmt und auch sicher nicht auf gelöste Natriumsalze zurückzuführen ist, weil die parallel bestimmte Korrektur hierfür viel kleiner ist. Es zeigte sich später, daß, wenn die Extraktion mit Isobutylalkohol nicht durch das vorgeschriebene starke Verreiben, sondern nur durch Mischen unter Rühren und Filtrieren durch ein dichtes Blaubandfilter ausgeführt wird, der erwähnte Extraktgehalt rapid sinkt. Es ist demnach eine auch nach dreimaliger Extraktion mit je 10 *ccm* Isobutylalkohol andauernde und 1 *mg* übersteigende Zunahme auf feinste Salzteilchen zurückzuführen, die durch Weißbandfilter nicht zurückgehalten werden. Deshalb ist starkes Reiben zu vermeiden und ein kleines Blaubandfilter zu verwenden.

In dem Bestreben, nach der Schlußwägung des Lithiumsulfats eine über die Vorschläge Winklers hinausgehende Reinheitsprüfung und Identifizierung des Lithiums vorzunehmen, war die alte Phosphatreaktion naheliegend. Nur war dabei die geringe Empfindlichkeit[1]) hinderlich, ein Hauptgrund, warum diese Reaktion zur Lithiumbestimmung schon lange nicht mehr verwendet wurde. Mittlerweile gelang es aber A. A. Noyes[2]), durch Abänderung der Fällungsbedingungen die Empfindlichkeit außerordentlich zu steigern: bei Zugabe von 3 *ccm* 95%igem Alkohol und 3 *ccm* 15 n-Ammoniak (D 0,91; konz.) sind noch 0,03 *mg* Li durch 2 Tropfen[3]) 0,5 n-($^1/_6$ m-)Natriumhydrophosphatlösung (Na_2HPO_4) deutlich nachweisbar; das ist eine Verdünnung von 1:200000!

Dieser schöne Nachweis hat den Nachteil, daß er in unserem Fall, also bei Vorhandensein des Lithiums als Sulfat, nicht in der Form anwendbar ist wie bei dem nach der Vorschrift von Noyes vorliegenden Lithiumchlorid. Sogar recht kleine Mengen von Lithiumsulfat, wie z. B. 1 *mg*, sind nämlich in 3 *ccm* 96%igem Alkohol unlöslich.

Kehrt man aber die Reihenfolge der Zusätze der Vorschrift von Noyes um, so läßt sich der Nachweis doch durchführen. Sogar 0,01 *g* Lithiumsulfat und darüber (also eine Menge, wie sie normalerweise aus 1 *l* Wasser gar nicht vorliegt) gibt, mit wenigen Tropfen Wasser und dann mit 2½ *ccm* konz. Ammoniak behandelt, bald völlige Auflösung und

[1]) In Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nr. 20, Lithium, S. 65, wird die Löslichkeit mit rund 1:3000 angegeben. — [2]) In seiner Fundgrube A. A. Noyes und W. C. Bray, A system of qualitative analysis for the rare elements, S. 259, 260, 473 (1927). — [3]) Die gut vermischt werden müssen, um eine vorübergehende Fällung von Reagens zu lösen.

nach Zusatz von 3 *ccm* Alkohol (96%ig) tritt manchmal wohl momentan Trübung infolge Salzausscheidung ein, die sich aber beim Durchmischen rasch wieder vollständig löst.

Nach dem Wägen löst man also das Lithiumsulfat in wenig Wasser und prüft zuerst auf Reinheit. Anstatt nach Winkler je eine Hälfte mit Ammoniak und mit „Lauge“[1]) zu prüfen, ist es für den Fall einer noch vorhandenen Verunreinigung besser, die ganze Menge zur Weiterverarbeitung zu verwenden.

Man prüft demnach zuerst mit wenig Ammoniak, filtriert, falls nötig, dampft unter Ansäuern mit Salzsäure ein und raucht ab. Nach dem Aufnehmen mit wenig Wasser wird auch mit 1 Tropfen 1- bis 2fach verdünnter „Lauge“ auf Reinheit geprüft. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die dadurch in Lösung gelangende Alkalimenge nicht stört; denn 10 *mg* Natriumsulfat und 5 *mg* Natriumchlorid lösen sich in 3 *ccm* konz. Ammoniak leicht und bleiben auch nach dem Alkoholzusatz gelöst.

Falls der „Lauge“-Zusatz eine Trübung ergibt, wird filtriert; dann säuert man mit Salzsäure an und dampft ab, wobei keine freie Salzsäure zurückbleiben soll, damit sich nicht später störendes Ammoniumsalz bildet.

Nun nimmt man mit 3 *ccm* Ammoniak auf, setzt 3 *ccm* Alkohol zu, mischt, erwärmt und gibt das Phosphat zu [2 Tropfen 0,5 n-Natriumhydrophosphat-Lösung[2])]. Bei eintretender Trübung rührt man gut, wodurch Zusammenballen und Absetzen erfolgt. Entsteht eine ausgesprochene Fällung, so hat man zu deren Vervollständigung nach Noyes zuerst 2 *ccm* Wasser und dann noch 1 *ccm* Phosphatreagens zuzusetzen, worauf man (über Nacht) absitzen läßt.

Zur quantitativen Bestimmung filtriert man durch ein kleinstes Blaubandfilter, nötigenfalls in einem Mikrotrichter, und bringt den Niederschlag mit Anteilen des Filtrats auf das Filter. Wenn maximal ½ *ccm* Flüssigkeit auf dem Filter zurückbleibt, so enthält dieses noch rund 1½ *mg* Natriumhydrophosphat (wasserfrei). Man wäscht nun einige Male mit Fällungsflüssigkeit der anfänglichen Zusammensetzung (3 *ccm* Ammoniak + 3 *ccm* Alkohol + 2 Tropfen 0,5 n-Natriumhydrophosphat-Lösung) durch Auftropfen ringsherum, worauf in dem höchstens zurückbleibenden ½ *ccm* nur noch ungefähr 0,2 *mg* Natriumhydrophosphat vorhanden sind, was bei Wägung des Lithiums als Phosphat bloß einen Fehler ergibt, der weit unter 0,1 *mg* Li liegt. Doch kann man für sehr kleine Mengen noch etwas weiter mit der Ammoniak-Alkoholmischung ohne Phosphat waschen, oder mit einer solchen Mischung, die vorher mit Lithiumphosphat gesättigt worden ist.

[1]) Eine Lösung von 1 *g* Natriumhydroxyd und 0,5 *g* Kaliumbicarbonat in 10 *ccm* Wasser. — [2]) 0,6 *g* Natriumhydrophosphat ($Na_2HPO_4 . 12 H_2O$) in 10 *ccm* Wasser. Ammoniumphosphat ist nach Noyes unbrauchbar, weil es auch ohne Lithium schon allein ausgefällt wird.

Für Spuren läßt sich das Fällungsvolumen in Halbmikroausführung weiter verringern auf die Hälfte oder ein Drittel (1 *ccm* Ammoniak, 1 *ccm* Alkohol, ein kleiner Tropfen Phosphatlösung), wodurch noch ungefähr 0,01 *mg* Li auffindbar wird; doch ist das bei Mineralwässern meist nicht notwendig.

Will man die Veraschung des Filters vermeiden, so kann das Lithiumphosphat auf dem Filter in Salzsäure gelöst werden; dann wird abgedampft, getrocknet und nach dem Glühen gewogen. Versuche mit einigen Milligramm Lithiumphosphat ergaben nur kleine Differenzen von 0,1—0,2 *mg* in der Auswage, also weit unter 0,1 *mg* Li.

Die Winklersche Methode gestattet eine sehr gute Anreicherung des Lithiums, ist aber bei kleinen Mengen nur als vorläufige Annäherungsbestimmung zu betrachten. Wegen der Inkonstanz der notwendigen Korrektur, die manchmal sogar ein Mehrfaches des vorhandenen Lithiums ausmachen kann, ist es nämlich möglich, daß mitunter bedeutend zu wenig oder zu viel Lithium gefunden wird oder auch Lithium nur vorgetäuscht wird, bzw. Zweifel entsteht, ob überhaupt Lithiumspuren vorhanden sind oder nicht. Die Anschließung der verfeinerten Phosphatreaktion in obiger Form ermöglicht nicht nur eine qualitative Bestätigungsprüfung, sondern auch eine genauere quantitative Kontrollbestimmung.

Eine Abkürzung ergibt sich, wenn man das extrahierte Lithiumchlorid gar nicht erst in Sulfat verwandelt und wägt, sondern es gleich weiter nach der Phosphatmethode verarbeitet.

Für Silicatgesteine wird nach der Trennung und Wägung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid[1]) das Platin im Filtrat am besten nach der Methode von Bunsen durch Wasserstoff ausgefällt[2]), worauf das Natriumchlorid (+Lithiumchlorid) zur Kontrolle der üblichen Differenzbestimmung direkt gewogen werden kann. Gleichviel ob man diese Kontrollwägung ausführt oder nicht (in welchem Fall nur konzentriert wird, aber nicht abgedampft werden muß), so wird zur Weiterverarbeitung der Lösung des Natriumchlorids und Lithiumchlorids in der Literatur über Gesteinsanalyse bisher ausschließlich die Methode von F. A. Gooch[3])

[1]) Die Perchloratmethode eignet sich bei beabsichtigter Lithiumbestimmung weniger zur Trennung der Alkalien, weil die Umwandlung in Chloride nicht so einfach und genau ist und überdies bei manchen Ausführungsformen sogar Explosionsgefahr mit sich bringt; Noyes und Bray, A system of qualitative analysis for the rare elements, S. 248, 259 (1927). — [2]) P. Jannasch, Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, 2. Aufl., S. 325, 326 (1903). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **26**, 354 (1887); siehe auch W. F. Hillebrand, Analyse der Silicat- und Carbonatgesteine, 2. Aufl., S. 187 (1910). W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell, Applied Inorganic Analysis, S. 528 (1929). Mellor und Thompson, A treatise on quantitative inorganic analysis, S. 602 (1938).

durch Extraktion des Lithiumchlorids mit Amylalkohol empfohlen. Andere Methoden benutzten die Extraktion mit Pyridin[1]) oder die Abscheidung des Natrium (und Kalium-)chlorids mit Äther-Alkohol[2]) [3]).

Der prinzipielle Nachteil dieser Methoden besteht darin, daß — ähnlich wie bei der vorhin angeführten Winklerschen Methode — nach Wägung des extrahierten Lithiums eine Korrektur für die mitgelösten kleinen Mengen der entsprechenden Natrium- und Kaliumverbindungen durch Subtraktion angebracht werden muß. Das ist bedeutungslos bei einigermaßen leicht wägbaren Mengen an Lithium (wie in Mineralwässern), aber ein großer Nachteil bei den Silicatgesteinen, die nur Spuren an Lithium enthalten. Letztere betragen zwischen 0,3% und 0,0003% Li_2O, durchschnittlich also nur 0,01% Li_2O[4]). Die Korrektur (0,5 *mg*) beträgt demnach gewöhnlich ein Vielfaches des vorhandenen Lithiums, so daß man nach der Subtraktion manchmal nicht sicher ist, ob Lithium tatsächlich vorhanden ist oder nicht; diese Unsicherheit wird verstärkt dadurch, daß die Größe der Korrektur auch manchmal schwankt, so daß es daher fraglich ist, ob ein verbleibender kleiner Rest wirklich Lithium ist. Auch kann sich gar keine Differenz oder sogar (infolge Inkonstanz der Korrektur) eine negative ergeben, obwohl eine Spur Lithium vorhanden ist. Das ist ein schwerer Nachteil dieser Methoden, der unbedingt zu einer anderen direkteren Bestimmung drängte.

Die von A. W. Groves[5]) empfohlene Konzentrierung des Filtrats vom Kaliumperchlorat und die schließliche spektroskopische Prüfung ist nur qualitativer Natur; dabei besteht übrigens bei unrichtiger Ausführung Explosionsgefahr[6]).

Nach Angaben von Gmelin[7]) und auch A. Rüdisüle[8]) wird nach L. L. de Koninck auch Lithium in verdünnter Lösung durch Natriumkobaltnitrit gefällt. Die Literaturstelle, auf welche hierbei verwiesen wird[9]), enthält jedoch keine solche Angabe. Meine direkte Nachprüfung mit Lithiumchloridmengen bis zu mehreren Milligramm ergab keine Spur einer derartigen Reaktion, während die nachträgliche Kontrolle durch Zusatz einer Spur Kaliumsalz sofort stark positiv ausfiel.

---

[1]) Nach L. Kahlenberg und F. C. Krauskopf, vgl. diese Ztschrft. **56**, 445 (1917); siehe auch Hillebrand-Lundell S. 527. — [2]) Nach S. Palkin, vgl. diese Ztschrft. **56**, 446 (1917); siehe auch Hillebrand-Lundell, S. 527. — [3]) Der Extraktion mit Dioxan wird quantitative Unlöslichkeit von KCl und NaCl nachgerühmt; A. Sinka, diese Ztschrft. **80**, 430 (1930). — [4]) A. W. Groves, Silicate Analysis, S. 172, 173, 198 (1937); F. W. Clarke und H. S. Washington, U. St. Geological Survey, Professional Paper. **127**, 16, 20, 21 (1924). — [5]) Silicate Analysis, S. 82 (1937). — [6]) O. Hackl, diese Ztschrft. **107**, 385 (1936). — [7]) Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System-Nr. 20, Lithium, S. 64 (1927). — [8]) Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, VI, 1. Teil, S. 541 (1923). — [9]) Diese Ztschrft. **20**, 390 (1881).

Die Reaktion mit Pikrinsäure ist sehr unempfindlich. Auch Fällung mit Fluorid ist für den vorliegenden Zweck zu wenig empfindlich.

Eine neue Reaktion mit Ammoniumstearat[1]) scheint nach den bisherigen Berichten sehr empfindlich zu sein, wurde aber noch nicht nachgeprüft.

Mit gutem Erfolg kann man auch hier die vorhin beschriebene, bei Mineralwässern erprobte verfeinerte Phosphatmethode heranziehen. Die in Gesteinen vorhandenen viel kleineren Mengen von Natrium- bzw. Kaliumchlorid sind hier kein Hindernis, da sich die durchschnittlichen Mengen (3% K_2O und 3% Na_2O, entsprechend 24 *mg* KCl und 28 *mg* NaCl aus ½ *g*) leicht in 3 *ccm* konz. Ammoniak lösen und auch nach Zusatz von 3 *ccm* Alkohol (96%ig) gelöst bleiben; praktisch ist ja bereits das Kalium abgeschieden und daher ist nur mehr das Natriumchlorid vorhanden. Eine Extraktion zur Anreicherung des Lithiums ist also hier nicht notwendig.

Nur wenn man zwecks weiterer Verfeinerung im Mikromaßstab (zur Auffindung von 0,01 *mg* Li) ein wesentlich kleineres Volumen (1—2 *ccm*) einhalten will oder wenn ein abnorm hoher Alkaligehalt (besonders Natrium) vorliegt, wird es gut sein, vor der Weiterarbeit nach der Phosphatmethode die Hauptmenge des Natriumchlorids durch Extraktion zu entfernen. Dann kann im Falle der Unwägbarkeit des Lithiumphosphats auf der normalen Analysenwaage die Arbeit — auch bei Makroeinwage — in eine Mikrobestimmung, z. B. der Phosphorsäure im Lithiumphosphat, münden, gegebenenfalls colorimetrisch oder mit Oxinmolybdat[2]), sodaß man daraus das Lithium berechnen kann.

Für Fälle besonders geringer Spuren von Lithium, und wenn eine Feststellung „unter .....%" nicht ausreicht, sondern eine nähere zahlenmäßige Bestimmung angestrebt werden soll, wäre eine größere Einwage zu nehmen, z. B. mehrfache Aufschließung von je 1 *g* nach Smith oder mehrerer Gramm auf einmal nach Bunsen.

Auch die neue sehr empfindliche und gleichzeitig selektive[3]) Lithiumreaktion von O. Pročke und R. Uzel[4]), die einem lange empfundenen Mangel abhilft, bedeutet einen großen Fortschritt. Sie beruht darauf, daß von allen Alkalien einzig die Lithiumsalze mit einem aus Kaliumperjodat, Kaliumhydroxyd und Ferrichlorid bestehenden Reagens (das

[1]) E. R. Caley, vgl. diese Ztschrft. **83**, 296 (1931). — [2]) Richard Berg, Das o-Oxychinolin „Oxin", S. 11. Die chemische Analyse XXXIV (1935). Da einerseits 3 Li 1 PO_4, also 6 Li (42) 1 P_2O_5 (142) entsprechen, anderseits aber in der Oxin-Molybdatverbindung der Phosphorsäure nur 3% P_2O_5 enthalten sind, die wieder etwas weniger als ein Drittel an Lithium entsprechen, so wäre bei der Bestimmung mit Oxinmolybdat die Lithiummenge etwa verhundertfacht. — [3]) Rubidium und Caesium stören nicht. — [4]) Mikrochim. Acta **3**, 105 (1938).

Eisen ist darin gelöst!) einen sehr schwer löslichen Niederschlag bilden. Vor einem nur durch Schätzung erfolgenden Zusammenmischen der Reagenslösungen ohne genaue Beachtung der Vorschrift ist dringend zu warnen, weil sonst leicht sogar bei größeren Lithiummengen, wie z. B. 0,5 *mg*, auch nach einigen Stunden noch keine Trübung eintritt.

Ein Vorteil dieser Perjodatreaktion ist, daß sie keinen Alkoholzusatz benötigt und deshalb auch in stark natriumchloridhaltiger Lösung vorgenommen werden kann, wobei die Empfindlichkeit sogar noch ansteigt. Nach Pročke und Uzel ist ½ *μg* Li in 1 *ccm* noch gut nachweisbar; das würde, bezogen auf ½ *g* Einwage, einen Nachweis von 0,0001% Li ermöglichen!

Meine Versuche über die Empfindlichkeit haben gezeigt, daß kleine Mengen Lithium, wie z. B. 0,1 *mg*, die nach den älteren Methoden kaum oder nicht mehr nachweisbar waren, mit dieser Reaktion noch auffallend reichliche Niederschläge geben.

0,3 *ccm* Lithiumsulfatlösung (0,01 *mg* Li/1 *ccm*) + 0,7 *ccm* Wasser (also 0,003 *mg* Li/1 *ccm*) mit 1 *ccm* Reagens kurz schwach erwärmt, gaben auch nach 1 Tag noch keine deutliche Reaktion.

0,5 *ccm* derselben Lithiumlösung + 0,5 *ccm* Wasser mit 1 *ccm* Reagens erwärmt, erzeugten eine nur sehr schwache Trübung.

Mit 1,0 *ccm* der Lithiumlösung und 1 *ccm* Reagens entstand nach 15 Min. deutliche Trübung und über Nacht setzte sich ein Niederschlag ab. 0,01 *mg* Lithium dürfte also in diesem Volumen ungefähr die praktische Grenze (ohne Natriumchlorid) sein.

Bei den durchschnittlich vorhandenen 4% Na_2O = 0,04 *g* NaCl aus ½ *g* läßt sich diese Salzmenge ohne Extraktion des Lithiums in ½ *ccm* Wasser lösen, was ebensoviel Reagens fordert, womit demnach noch 0,005 *mg* Li auffindbar sind.

0,2 *ccm* Lithiumlösung (= 0,002 *mg* Li) wurden in einer Mikro-Eprouvette mit 0,2 *ccm* Natriumchloridlösung (4%ig) und 0,4 *ccm* Reagens 20 Sek. lang im Wasserbad bei 45° C erwärmt, wobei sich nur eine äußerst schwache, kaum mehr deutliche Reaktion zeigte.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten der Anwendung der Methode von Pročke und Uzel, die allerdings teilweise Mikrotechnik verlangen. Nach der Wägung der Summe der Alkalichloride sofort mit obiger Reaktion auf Lithium zu prüfen, geht nicht, weil man die Kaliumtrennung nicht anschließen könnte. Man müßte also das Lithiumchlorid aus der Alkalichloridsumme zuerst extrahieren und könnte dann die Kaliumtrennung ausführen. Ein Halbieren der Auswage — um einerseits Lithium, anderseits Kalium zu bestimmen — empfiehlt sich nicht wegen der Zerteilung der ohnedies kleinen Spur Lithium.

Man kann jedoch nach vollzogener Kaliumtrennung die außer Lithiumchlorid nur mehr das Natriumchlorid enthaltende Lösung direkt

auf Lithium prüfen, und zwar nach Konzentrierung auf ein Volumen von ungefähr 1 *ccm*; das ist leicht einzuhalten, da normalerweise höchstens 0,1 *g* Alkalichlorid vorhanden ist. Für besonders kleine Spuren wird man das Lithiumchlorid aus dem Natriumchlorid extrahieren und erst nach dem Anreichern in 0,1 *ccm* prüfen.

Die Mengenschätzung kann durch Vergleichsproben (etwa mit 0,01 *mg* Li beginnend und dann steigend oder fallend) erfolgen, wobei allerdings — falls das Lithium der Probe, wie gewöhnlich, in Gegenwart des Natriumchloridüberschusses vorhanden ist — auch die Vergleichslösungen am besten mit einer Natriumchloridlösung desselben Gehaltes hergestellt werden, weil nach Pročke und Uzel die Empfindlichkeit der Reaktion in Gegenwart von Natrium gesteigert wird.

Das Lithium ließe sich wahrscheinlich auch so ermitteln, daß man nach Ausscheidung des Niederschlags (die durch Erwärmen und Rühren beschleunigt wird) nach dessen Filtrieren oder Zentrifugieren darin mikroanalytisch (colorimetrisch oder titrimetrisch) das Eisen oder Jod bestimmt; denn nach den Entdeckern dieser Reaktion enthält der Niederschlag 1 Li:2 Fe:2 Perjodsäure.

Vorbedingung für die Aufsuchung des Lithiums ist sowohl bei der Phosphat- als auch bei der Perjodatmethode die Abscheidung der bei den Alkalichloriden gewöhnlich noch vorhandenen letzten Spur Magnesium. Calcium ist ja, wenn es nicht nur durch Ammoniumcarbonat gefällt, sondern sein Rest vor Wägung der Alkalien auch mit Ammoniumoxalat entfernt worden ist, ohnedies schon ganz beseitigt. Ist die letzte Spur Magnesium nicht schon vor der Wägung der Alkalien abgeschieden worden, so ist deshalb nach der Kaliumplatinchloridtrennung diese Reinigung in Verbindung mit der Entfernung des Platins vorzunehmen:

Das alkoholische Filtrat vom Kaliumplatinchlorid, enthaltend Na, Li, Mg und Pt, wird verdünnt, im Wasserbad zur Vertreibung des Alkohols konzentriert (wobei schon teilweise Platinabscheidung eintritt) und abermals verdünnt, worauf man die Ausfällung des Platins nach der ausgezeichneten Methode von Bunsen-Jannasch durch Wasserstoff[1]) vornimmt. Aus der in einem Kolben befindlichen Lösung wird zuerst durch Einleiten von Kohlendioxyd die Luft verdrängt (um eine sonst aus Wasserstoff und Sauerstoff bei Gegenwart von Platin später mögliche Explosionsgefahr zu verhindern), dann langsam Wasserstoff eingeleitet unter Erhitzen des Kolbens auf dem Wasserbad bis zur völligen Entfärbung und Abscheidung des elementaren Platins, was ungefähr 1 bis 2 Stdn. dauert. Zum Schluß wird der Wasserstoff wieder durch Kohlendioxyd verdrängt.

[1]) P. Jannasch, Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, 2. Aufl., S. 325, 326 (1903). Gegenüber den verschiedenen Glühmethoden ist hierbei mit Sicherheit jeder Alkaliverlust ausgeschlossen.

Nach dem Abfiltrieren des Platins wird stark konzentriert und dann der Magnesiumrest durch Oxin (o-Oxychinolin) in ammoniakalischer[1]) oder in diesem Fall auch alkalischer[2]) Lösung entfernt. Darauf filtriert man, dampft ab, raucht ab und verdampft nach Zusatz von wenig Wasser und 1 Tropfen Salzsäure (zwecks Rückverwandlung von basisch gewordenem Lithiumchlorid) zur Trockne. Nun wird mit ganz wenig Wasser aufgenommen, durch ein Mikrofilter filtriert und je nach der anzuwendenden oben beschriebenen Methode der Lithiumbestimmung weitergearbeitet.

Über eine einfache Schnellmethode zur quantitativen Schätzung von Nicotin.

Von

A. Verda und E. Herzfeld.

Aus dem Kantonalen Laboratorium des Kantons Tessin in Lugano.

[Eingegangen am 21. August 1939.]

Die ältesten Nicotinbestimmungs-Methoden sind von R. Kissling[3]) zusammengestellt und kritisch bearbeitet worden. (Bemerkungen hierzu sind bei G. Dragendorff[4]) zu finden.) O. Henry und A. F. Boutron-Charlard[5]) destillieren mit Natronlauge in eine Vorlage mit Schwefelsäure. Th. Schloesing[6]) extrahiert Nicotin mit Äther aus ammoniakalischer Lösung 4—6 Stdn. Kosutany versetzt nach G. Dragendorff[7]) mit Kalkmilch und extrahiert erschöpfend mit Petroläther. F. J. Mayer[8]) titriert den wäßrigen Extrakt mit Kaliumquecksilberjodid. Ähnlich geht J. Neßler[9]) vor, indem er aus ammoniakalischer Lösung mit Äther extrahiert, dann titriert. Nach Liecke[10]) folgt zuerst Extraktion mit schwefelsäurehaltigem Alkohol, darauf Abdampfen, dann wird der Rückstand mit Kalilauge destilliert und titriert. R. Spallino[11]) fand, daß Nicotin mit Pikrinsäure ein Dipikrat bildet, das in wäßriger Lösung neutral, in alkoholischer aber sauer reagiert. Hierauf basieren die Titrationsmethoden. R. Hefelmann[12]) extrahiert zuerst mit Äther und

---

[1]) Hierbei ist mehr Ammoniak erforderlich als vermutet wird, weil bei der Platinabscheidung Salzsäure entstanden ist. — [2]) Wird die Magnesiumspur vor Wägung der Alkalien ausgefällt, dann darf dies natürlich nicht in alkalischer Lösung geschehen. — [3]) Diese Ztschrft. **21**, 64 (1882); **22**, 199 (1883). — [4]) Diese Ztschrft. **21**, 383 (1882). — [5]) Journ. Pharm. Chim. **22**, 692 (1836); vgl. diese Ztschrft. **21**, 65 (1882). — [6]) Ann. Chim. Phys. (3) **19**, 230 (1847); vgl. auch diese Ztschrft. **21**, 66 (1882). — [7]) Chemische Wertbestimmung, S. 55 (1874); vgl. auch diese Ztschrft. **21**, 68 (1882). — [8]) Vgl. diese Ztschrft. **4**, 447 (1865). — [9]) Der Tabak, seine Bestandteile und seine Behandlung (1867). — [10]) Vgl. diese Ztschrft. **4**, 492 (1865). Siehe auch Dragendorff, a. a. O., S. 149. — [11]) Vgl. diese Ztschrft. **61**, 81 (1922); **67**, 370, 385 (1925/26). — [12]) Vgl. diese Ztschrft. **41**, 126 (1902).

destilliert dann im Wasserdampf. C. C. Keller[1]) extrahiert das mit Kalilauge angefeuchtete Tabakpulver mit Äther-Petroläther, befreit mit Luftstrom von Ammoniak und titriert. Ähnlich, nur unter Anwendung von Gips, geht J. Tóth[2]) vor. R. Mellet[3]) kombiniert das Extraktionsverfahren von Tóth mit der Destillation. M. Popovici[4]) bestimmt Nicotin polarimetrisch. R. M. Chapin[5]) fällt Nicotin mit Silicowolframsäure, glüht und wägt. H. Baggesgaard-Rasmussen[6]) kombiniert die Methoden Keller und Chapin. J. Bodnár und vitéz L. Nagy[7]) extrahieren Tabakpulver unter Zusatz von alkoholischer Natronlauge mit Äther-Petroläther und führen dann eine Mikrotitration aus mit Methylrot als Indikator (1 *ccm* 0,01 n-Salzsäure = 1,62 *mg* Nicotin). Es sei auf weitere Vorschläge dieser Autoren[8]) hingewiesen. Eine exakte Modifikation der Silicowolframsäuremethode nach E. Waser ist im Schweiz. Lebensmittelbuch IV beschrieben.

Alle oben angeführten Methoden sind so umständlich und zeitraubend, daß sie für Serienbestimungen in der Praxis nur verhältnismäßig selten Anwendung finden könnten.

Als Grundlage für die Ausarbeitung einer neuen einfachen Methode dienten die von einem von uns[9]) über tyndall- und fluorescenzphotometrische Messungen gemachten Beobachtungen. Es wurde systematisch mit reinen Nicotinlösungen untersucht, unter welchen Bedingungen bei Anwesenheit von Schutzkolloiden mit Silicowolframsäure keine Fällungen, sondern kolloide (durch Zentrifugieren nicht abschleuderbare) Trübungen entstehen. Die letzte, deutlich wahrnehmbare Opalescenz wurde als Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion bezeichnet. Bis zur Auffindung von optimalen Versuchsbedingungen hat uns Herr Prof. Dr. E. Waser, Kantonchemiker in Zürich, eine Reihe von Tabakpulvern oder Tabakproben zur Verfügung gestellt, in denen die Nicotingehalte nach einer genauen Methode bestimmt worden waren. Wir möchten Herrn Prof. Dr. Waser auch an dieser Stelle dafür unseren Dank aussprechen.

Es konnten nach zahlreichen Variationen folgende günstigste Bedingungen festgestellt werden: 1 *g* Nicotinum purissimum wird in einem 100 *ccm*-Meßkolben mit einer frisch hergestellten, durch Watte filtrierten 1%igen Lösung von Gummi arabicum übergossen; dann wird mit dieser Lösung zur Marke aufgefüllt und hierauf vermischt. 10 *ccm* dieser Lösung

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **41**, 256 (1902). — [2]) Chem. Ztg. **25**, 610 (1901); vgl. diese Ztschrft. **55**, 91, 109 (1916). — [3]) Schweiz. Wochenbl. f. Chem. u. Pharm. **49**, 117 (1910). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **29**, 210 (1890); **55**, 130 (1916). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **55**, 83 (1916). — [6]) Diese Ztschrft. **55**, 81 (1916). — [7]) Vgl. diese Ztschrft. **89**, 307 (1932). Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **73**, 191 (1937). Schweizerisches Lebensmittelbuch IV, S. 347 (1937). — [8]) Diese Ztschrft. **89**, 30 (1932); Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **73**, 191 (1937); vgl. diese Ztschrft. **112**, 213 (1938). — [9]) E. Herzfeld, diese Ztschrft. **115**, 127 (1938).

werden ebenfalls in einem 100 *ccm*-Meßkolben mit der 1%igen Lösung von Gummi arabicum verdünnt und vermischt. Hierauf pipettiert man in das erste und zweite Röhrchen einer Reihe je 5 *ccm* der verdünnten Nicotinlösung und vermischt den Inhalt des zweiten Röhrchens nach Zugabe von 5 *ccm* der reinen 1%igen Lösung von Gummi arabicum, pipettiert 5 *ccm* in das dritte und so weiter, bis das achte Röhrchen erreicht ist. Es befinden sich demnach in 5 *ccm* des Inhalts der einzelnen Röhrchen folgende Nicotinmengen:

Nr. 1 = 5 *mg*	5 = 0,3125 *mg*
2 = 2,5 *mg*	6 = 0,15625 *mg*
3 = 1,25 *mg*	7 = 0,078125 *mg*
4 = 0,625 *mg*	8 = 0,0390625 *mg*.

Jedes Röhrchen erhält 0,5 *ccm* der folgenden Mischung, die sich sehr gut bewährt hat. 50 *ccm* Wasser + 50 *ccm* Glycerin + 1 *g* Gummi arabicum + 10 *g* Silicowolframsäure werden gut vermischt, über Nacht stehen gelassen und durch etwas Watte filtriert.

Es traten in den ersten vier Röhrchen milchige Trübungen auf, die sich einige Tage lang unverändert hielten und auch beim Zentrifugieren keinen Bodensatz absetzten. Im fünften Röhrchen war im Vergleich zu den drei letzten eine noch deutliche Opalescenz wahrnehmbar. Die Empfindlichkeitsgrenze obiger Reaktion liegt demnach bei 0,31 *mg*.

Besonders interessant erscheint uns der Befund, daß bei diesem Vorgehen weder Pyridin noch Ammoniak, selbst in 10facher Menge, Trübungen erzeugt. Solche treten erst bei Zugabe von Säuren auf.

Auch die Bedingungen der Wasserdampfdestillation wurden studiert. Es zeigte sich, daß die besten Ausbeuten bei folgender Versuchsanordnung erzielt werden konnten: 5, 10, 20 *g* von Tabakpulver oder anderen nicotinhaltigen Produkten + 2 *g* Magnesiumoxyd + 30 *g* Natriumchlorid + 100 *ccm* Wasser wurden der Destillation mit Wasserdampf in eine mit 3 *g* Gummi arabicum beschickte Vorlage unterworfen, bis 300 *ccm*, unter wiederholtem Mischen, erreicht waren.

Unter gleichen Bedingungen wurden verschiedene Nicotinmengen destilliert und mit obiger Reihe quantitativ geschätzt.

Nicotin angewendet	Quantitativ geschätzt
mg	*mg*
15	18
20	22
30	35
40	37
50	45
60	55
80	75
100	93

Mit dieser Methode lassen sich sehr schnell „nicotinfreie Tabake“ mit dem Grenzwert von 0,1% identifizieren. Es werden 20 *g* Tabak der Destillation unterworfen. Die in der Vorlage erhaltenen 300 *ccm* Destillat + 3 *g* Gummi arabicum pulv. werden nach völliger Lösung durch etwas Watte filtriert, worauf vom Filtrat eine Verdünnungsreihe hergestellt wird. In das erste und zweite Röhrchen bringt man je 5 *ccm* vom Destillat, dann pipettiert man vom zweiten Röhrchen an in jedes weitere je 5 *ccm* einer 1%igen Lösung von Gummi arabicum. Man vermischt den Inhalt des zweiten Röhrchens, pipettiert 5 *ccm* in das dritte usw. Jedes Röhrchen der Reihe beschickt man mit je 0,5 *ccm* Silicowolframsäure-Reagens. In unserem Beispiel trat nur im ersten Röhrchen eine deutliche Opalescenz auf, die in der Intensität mit dem Grenzwert der Vergleichsreihe identisch erschien, also 0,31 *mg* Nicotin entsprach. Demnach entsprachen:

5 *ccm* Destillat 0,31 *mg*
10 „ „ 0,62 „
300 „ „ 18,6 „

Wenn in 20 *g* Tabak 18,6 *mg* Nicotin zugegen sind, so sind in 100 *g* 93 *mg* enthalten, also etwas weniger als 0,1%.

Wenn beim Vergleich der Opalescenz mit dem Test stärkere oder schwächere Ausschläge auftreten, nimmt man die entsprechenden höheren oder niedrigeren Zwischenwerte. Für alle Operationen sind nur 50 bis 60 Min. erforderlich.

Auch eine Reihe nicotinhaltiger Tabake wurde untersucht, z. B. ein „Kentucky“, wovon 5 *g* wie oben angegeben behandelt wurden. Dann wurde in einer Verdünnungsreihe die kolloidchemische Reaktion ausgeführt und mit der frischen Testreihe aus reinem Nicotin verglichen. Das vierte Röhrchen des Tabakdestillates hatte eine etwas stärkere Opalescenz als das fünfte Röhrchen der Vergleichsreihe, aber eine etwas schwächere als die des vierten Röhrchens. Der Grenzwert mußte demnach zwischen dem vierten und dem fünften Röhrchen liegen, d. h. zwischen 0,31—0,62 *mg*.

Berechnung:

Mittelwert 0,465 *mg* im vierten Röhrchen
0,93 „ „ dritten „
1,86 „ „ zweiten „
3,72 „ „ ersten „ oder in 5 *ccm*
7,44 „ ..... „ 10 „
223,2 „ ..... „ 300 „ = 5 *g* Tabak
4464 „ ..... in 100 „ „
also 4,46%.

Die kolloiden Nicotin-Silicowolframat-Trübungen zeigten im durchfallenden Licht eine gelbliche Farbe, die im colorimetrischen Vergleich

mit den geschätzten Werten gute Übereinstimmungen gab. Bei zahlreichen Destillationen von Tabakpulver in Mengen von 5, 10 und 20 *g* ergaben sich stets proportionale Nicotinmengen.

Die Trennung des Kupfers von Zink und Nickel mit Natriumthiosulfat in der Analyse des Neusilbers.

Von

Ing.-Chemiker **Imre Sarudi (v. Stetina).**

Mitteilung aus der Königlich Ungarischen landwirtschaftlich-chemischen und Paprikaversuchsstation in Szeged (Ungarn).
(Leiter: Königlicher Oberchemiker István Szanyi.)

[Eingegangen am 28. August 1939.]

Gegen Ende des vorigen Jahres berichtete ich[1]) über die Trennung von Kupfer und Zink mit Natriumthiosulfat in der Analyse des Messings. Die Vorteile der Thiosulfattrennung nach G. Vortmann[2]) der Schwefelwasserstofftrennung gegenüber wurden dort schon besprochen.

Das Wesen der Vortmannschen Kupferfällung bzw. Trennung sei hier kurz wiederholt.

Versetzt man eine Kupferlösung mit Natriumthiosulfat, so entsteht zunächst farbloses Natriumcuprothiosulfat, woraus sich nach Ansäuern und Kochen der Lösung ein schwerer, schwarzer Niederschlag von KupferI-sulfid abscheidet.

$$2\,CuSO_4 + 2\,Na_2S_2O_3 = Cu_2SO_4 + Na_2SO_4 + Na_2S_4O_6$$

$$Cu_2SO_4 + 2\,Na_2S_2O_3 = \underset{\text{farblos}}{[Cu_2(S_2O_3)_2]\,Na_2} + Na_2SO_4$$

$$[Cu_2(S_2O_3)_2]\,Na_2 \xrightarrow{\text{Kochen}} Cu_2S.$$

Aus dem Filtrat des KupferI-sulfids scheidet sich aber bei weiterer Behandlung feinverteilter, unfiltrierbarer Schwefel reichlich ab[3]), der die weitere Behandlung sehr erschwert. Und zwar scheidet sich Schwefel ab beim Einleiten von Schwefelwasserstoff auf Zugabe von Ammoniak und von Oxydationsmitteln.

Es ist mir auf einfache Weise gelungen, den lästig wirkenden Schwefel in dem Filtrat filtrierbar zu machen. Man dampft zu diesem Zweck das Filtrat vom Kupfersulfür-Niederschlag zur Trockne ein und erwärmt den Trockenrückstand, der zum großen Teil aus unfiltrierbarem Schwefel

---

[1]) Diese Ztschrft. **115**, 260 (1938/39). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **20**, 416 (1881) und A. Orlowski, diese Ztschrft. **21**, 215 (1882). — [3]) Aus den Polythionsäuren.

besteht, eine kurze Zeit, bis die feinverteilten Schwefelteilchen zusammenschmelzen. Nach Zugabe von kaltem Wasser scheidet sich beim Abkühlen grobkörniger Schwefel aus, der sich vorzüglich abfiltrieren läßt.

Die Trennung von Kupfer und Zink mit Natriumthiosulfat hat sich in der Messinganalyse als ein sehr genaues Verfahren erwiesen. Ich versuchte, die Thiosulfattrennung auch in der Neusilberanalyse anzuwenden, wobei ich den folgenden Arbeitsgang befolgt habe:

Etwa 0,4 *g* der Legierungsspäne werden in einem 400 *ccm* fassenden Becherglas mit 8 *ccm* Salpetersäure (1:1) übergossen. Das mit einem Uhrglas bedeckte Becherglas hält man während des Lösens etwas geneigt (z. B. durch einen Kantenbleistift gestützt), damit das Lösegut durch das geringe Säurevolumen vollständig bedeckt bleibt. In etwa 5—10 Min. lösen sich die Legierungsteile vollständig auf. Nach dem Abspülen des Uhrglases und der Gefäßwandung versetzt man die Lösung mit 1 *ccm* konz. Schwefelsäure und dampft die etwa 15 *ccm* betragende Flüssigkeit auf dem Wasserbad ein, was etwa 1 Stde. dauert. Das Becherglas erhitzt man sodann auf einem Asbestdrahtnetz mit mäßiger Flamme, bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen. Die erkaltete Salzmasse wird sodann in 100 *ccm* Wasser gelöst. Durch gelindes Erwärmen und Umrühren mit dem Glasstab lösen sich die Sulfate bald auf, nur die geringe Bleisulfatmenge trübt die Lösung etwas.

Zwecks Abscheidung des Kupfers versetzt man die 100 *ccm* betragende Lösung zunächst mit 10%igem Ammoniak bis zur beginnenden Trübung und löst den geringen Niederschlag in einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure wiederum auf. Sodann werden 50 *ccm* 10%ige Natriumthiosulfatlösung hinzugegeben, wodurch die blaue Farbe des Kupfersalzes verschwindet und die grüne Farbe des Nickelsulfats allein zur Geltung kommt. Nach dem Ansäuern mit 20 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (100 *ccm* Wasser + 20 *ccm* konz. Schwefelsäure) erhitzt man unter stetem Umrühren zum Sieden, bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglas und kocht etwa 15 Min. lebhaft, bis nach dem Kochen die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit ganz klar geworden ist. Nach einigen Minuten filtriert man durch ein „Schwarzband"-Filter (Schleicher & Schüll) in eine Jenaer Abdampfschale. Den Niederschlag wäscht man mit heißem Wasser 6—7mal aus.

Zur Bestimmung des Kupfers bringt man den Niederschlag samt Filter in einen Quarztiegel (ein Quarztiegel eignet sich besonders gut für den Aufschluß, da der Vorgang durch die Tiegelwandung beobachtet werden kann) und verglüht das Kupfersulfür zu Oxyd. Jetzt vermengt man das erkaltete Oxyd mit der 10fachen Menge (etwa 3 *g*) Kaliumpyrosulfat, bedeckt den Tiegel mit einem gut schließenden Quarzdeckel

und erhitzt zunächst mit kleiner, später mit etwas stärkerer Flamme, bis die anfangs brausende Schmelze ruhig fließt und der Tiegelboden schwach glüht. Der Aufschluß ist in einigen Minuten vollendet. Nach dem Erkalten spritzt man den Tiegeldeckel mit wenig heißem Wasser in einen 500 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben ab. Den Tiegelinhalt übergießt man mit einigen Kubikzentimetern heißen Wassers und stellt den Tiegel auf ein siedendes Wasserbad. Nach etwa 1½—2 Stdn. lockert sich die Salzmasse so weit auf, daß sie in den Kolben, der die von dem Deckel abgespülten Teilchen enthält, übergespült werden kann. Die Lösung im Erlenmeyerkolben soll nicht mehr als 70—80 *ccm* betragen. Der Kolbeninhalt wird beim Erwärmen klar; er wird mit 1—2 *ccm* etwa 2 n-Essigsäure angesäuert und nach dem Erkalten nach Zugabe von 5 *g* Kaliumjodid mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung von Stärke als Indikator unter stetem Umschwenken titriert. 1 *ccm* 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,006357 *g* Cu.

Zur Entfernung des Schwefels aus dem Filtrat des Kupfersulfürs dampft man die 250—300 *ccm* betragende klare (höchstens etwas trübe) Lösung in einer Jenaer Glasschale zur Trockne ein. Die mit einem Uhrglas bedeckte Schale erwärmt man sodann mit einer kleinen Flamme auf einem Asbestdrahtnetz, bis die Schwefelsäure, die den hauptsächlich aus Schwefel bestehenden Eindampfrückstand befeuchtet, eben zu sieden beginnt. Man nimmt nun die Schale ab und gibt nach 1—2 Min. durch den Schalenausguß etwa 10 *ccm* Wasser zu. Das Uhrglas wird abgespritzt und die Lösung mit einem Glasstab aufgerührt. Der Schwefel liegt jetzt schon grob krystallin vor; die Lösung ist aber noch getrübt von geringen Mengen kolloidem Schwefel. Diese Schwefeltrübe wird beseitigt, indem man die Glasschale auf das siedende Wasserbad stellt und nach einigen Minuten — sobald die Lösung Wasserbadtemperatur angenommen hat — unter Umrühren 8—10 *ccm* gesättigtes Bromwasser auf einmal zugibt. Der wenige kolloide Schwefel oxydiert sich augenblicklich. Nach etwa ¼ Stde. langem Erwärmen auf dem Wasserbad ist das überschüssige Brom vertrieben. Den Schaleninhalt filtriert man durch ein kleines Filter. Der grobkrystallinische Schwefel läßt sich vorzüglich filtrieren und das Filtrat ist vollkommen blank. Das Filter wird mit heißem Wasser mehrmals ausgewaschen.

Aus der etwa 100 *ccm* betragenden Lösung wird zunächst das Eisen nach Zugabe von 1 *g* Ammoniumchlorid mit 15 *ccm* konz. Ammoniak gefällt, wobei der große Ammoniaküberschuß Zink und Nickel in Lösung hält. Um ein Ausfallen der beiden letztgenannten Metalle zu verhindern, wird der Eisenniederschlag mit einer 1% Ammoniumchlorid enthaltenden 4—5%igen Ammoniaklösung gewaschen. Das Eisen wird als Fe_2O_3 ausgewogen. Liegt viel Eisen vor, so ist das Eisenhydroxyd durch Umfällen zu reinigen.

Das Filtrat der Eisenfällung wird in einer Porzellanschale auf etwa 50—60 *ccm* eingeengt, mit 5 *ccm* 2 n-Essigsäure und etwa 0,3 *g* Ammoniumacetat versetzt und in ein 600 *ccm* fassendes Becherglas übergespült. Aus der auf etwa 300 *ccm* verdünnten, bis zum Sieden erhitzten Lösung wird das Nickel durch tropfenweise Zugabe von 50 *ccm* einer alkoholischen 1%igen Dimethylglyoximlösung gefällt. Nach etwa 3 Stdn. filtriert man durch einen Jenaer Glasfiltertiegel (1 G 4), wobei auf das gründliche Auswaschen des voluminösen Niederschlags besonders Wert zu legen ist. Das Auswaschen geschieht in der Weise, daß der Filtertiegel bei jedem Aufguß mit heißem Wasser fast voll gefüllt und der Niederschlag unter Ausschaltung des Vakuums mit einem kurzen Glasstab immer gut aufgerührt wird. Dies wird 7—8mal wiederholt. Der Niederschlag wird schließlich bei 110—120° 1 Stde. lang getrocknet und hierauf gewogen.

Das etwa 500—600 *ccm* betragende Filtrat der Nickelfällung dampft man in einer Jenaer Glasschale auf ein kleines Volumen ein. Zur Zerstörung des Dimethylglyoxims wird die Lösung während des Eindampfens mit gesättigtem Bromwasser bis zur Gelbfärbung versetzt. Die auf etwa 50—60 *ccm* eingeengte Lösung, die kein Brom mehr enthält, spült man in ein 250 *ccm* fassendes Becherglas oder in eine dunkelglasierte Porzellanschale über und fällt aus der etwa 150 *ccm* betragenden Lösung das Zink als Zinkammoniumphosphat. Zu diesem Zweck gibt man zu der mit 1 *g* Ammoniumchlorid versetzten Lösung bei Wasserbadtemperatur 2 *g* Diammoniumphosphat (in 20 *ccm* Wasser gelöst) unter stetem Umrühren hinzu. Nach ¼ Stde. langem Erwärmen am Wasserbad läßt man vollständig erkalten (Wasserkühlung) und filtriert durch einen Jenaer Glasfiltertiegel (1 G 4). Gewaschen wird zunächst mit einer 1%igen Diammoniumphosphatlösung, bis das Filtrat keine Chlorid- und Sulfatreaktion mehr gibt. Um das Ammoniumphosphat zu entfernen, wäscht man noch 3mal mit je 10 *ccm* kaltem Wasser aus. Getrocknet wird 2 Stdn. lang bei 100°; das Zink wird nachher als Zinkammoniumphosphat ausgewogen. Auf Gewichtskonstanz braucht nicht geprüft zu werden. Wäscht man den Niederschlag zum Schluß 3mal mit je 5 *ccm* starkem Weingeist und ebensooft mit Äther, so ist die Gewichtskonstanz bei 100° schon nach ½ Stde. sicher erreicht[1]).

Die Bestimmung des Zinns (als SnO_2) und des Bleies (als $PbSO_4$) geschieht in einer besonderen größeren Einwage (4—5 *g*).

Die beschriebene Analysenvorschrift wurde an einer Neusilberdrahtprobe ausgeführt (Tabelle I, S. 17).

---

[1]) Das aus dem Filtrat der Nickelfällung gefällte Zinkammoniumphosphat besitzt oft einen ganz schwachen grünlich-blauen Stich von der in der Lösung gebliebenen, zu vernachlässigenden Nickelmenge (wenige Zehntelmilligramme).

Tabelle I.
Analyse einer Neusilberprobe.
Die Trennung des Kupfers von Zink und Nickel wurde mit Natriumthiosulfat durchgeführt.

	1. %	2. %	3. %
Kupfer . .	63,14	63,14	63,10
Nickel . .	16,68	16,69	16,77
Zink . . .	19,51	19,49	19,50
Eisen . . .	0,39	0,33	0,36
Blei . . .	0,14	0,14	0,14
Zinn . . .	0,13	0,13	0,13
	99,99%	99,92%	100,00%

Zur Kontrolle wurde das Kupfer elektrolytisch und auch als Cuprorhodanid von den übrigen Metallen getrennt und bestimmt (Tabellen II und III). Die Eisen-Nickel-Zink-Trennung geschah in derselben Weise, wie oben beschrieben.

Tabelle II.
Kontrollanalyse derselben Neusilberprobe.
Das Kupfer wurde elektrolytisch von Nickel und Zink getrennt und bestimmt.

	1. %	2. %
Kupfer . .	63,22	63,30
Nickel . .	16,67	16,78
Zink . . .	19,56	19,48
Eisen . . .	0,35	0,37
Blei . . .	0,14	0,14
Zinn . . .	0,13	0,13
	100,07%	100,20%

Tabelle III.
Kontrollanalyse derselben Neusilberprobe.
Das Kupfer wurde als Cuprorhodanid von Nickel und Zink getrennt und bestimmt.

	1. %	2. %
Kupfer . .	63,35	63,13
Nickel . .	16,67	16,59
Zink . . .	19,46	19,50
Eisen . . .	0,38	0,35
Blei . . .	0,14	0,14
Zinn . . .	0,13	0,13
	100,13%	99,84%

Der Gehalt an Zinn und Blei wurde in einer größeren, besonderen Einwage bestimmt.

Wie meine Resultate zeigen, läßt sich mit der mitgeteilten Analysenvorschrift die Neusilberanalyse sehr genau ausführen, so daß dieser Arbeitsgang sehr empfohlen werden kann.

Die Bestimmung von Aluminium mit o-Oxychinolin in Gegenwart von Eisen und Phosphorsäure.

Von

Gr. Bălănescu und Maria D. Motzoc[1]).

[Eingegangen am 19. Juli 1939.]

Die Bestimmung des Aluminiums in Gegenwart von Eisen und Phosphor ist eine seit langer Zeit immer wieder gestellte Aufgabe, denn diese Elemente kommen fast immer zusammen vor in Böden, in Pflanzen- und Getreideaschen, in pflanzlichen Nahrungsmitteln, in verschiedenen Erzen und Silicaten und in Industrieprodukten, deren Ausgangsstoffe Silicate sind (Zemente, hydraulische Kalke, Porzellane, Töpferwaren usw.), ferner in natürlichen Düngemitteln, in gewissen Legierungen usw.

Bei den älteren Methoden wurde das Aluminium in Gegenwart von Eisen und Phosphor aus der Differenz bestimmt; man ermittelte zuerst die Summe der Oxyde von Eisen, Aluminium und Phosphor, von der man dann den Anteil der gesondert festgestellten Oxyde des Eisens und des Phosphors abzog.

Es sind auch direkte Methoden zur Bestimmung des Aluminiums im Gemisch mit Eisen und Phosphor vorgeschlagen worden. Diese kann man in mehrere Gruppen einteilen.

1. Eine erste Gruppe umfaßt die Methoden, bei denen das Aluminium mit einem Überschuß an Natriumthiosulfat[2]), Ammoniumthiosulfat und Ammoniumformiat[3]) als Aluminiumhydroxyd gefällt wird, wobei das Eisen als EisenII-salz in Lösung bleibt. Die Reduktion des EisenIII-salzes kann auch mit Ammoniumbisulfit[4]) bzw. mit Natriumbisulfit[5]) ausgeführt werden. Der entstehende Niederschlag enthält außer Aluminiumhydroxyd noch Schwefel, Aluminiumsulfat und Aluminiumsulfit[6]). Außerdem ist die Trennung nicht vollständig; es bleiben kleine Mengen Aluminium in Lösung, die durch Zusatz von Phenylhydrazin[7]) ausgefällt werden können.

In diese Gruppe kann man noch die Methode von Th. Moore[8]) einreihen, bei der das Eisen mit Hilfe eines Überschusses von Natriumbicarbonat und Kaliumcyanid zu EisenII-cyanid umgesetzt und das Aluminium

[1]) Aus dem Französischen übersetzt von Elisabeth Egenolf. — [2]) G. Chancel, Compt. rend. **46**, 987 (1858); W. Gibbs, diese Ztschrft. **3**, 387, 391 (1864); S. Ishimaru, vgl. diese Ztschrft. **112**, 114 (1938). — [3]) A. Leclère, Compt. rend. **138**, 146 (1904). — [4]) W. H. Hess und E. D. Campbell, vgl. diese Ztschrft. **44**, 712 (1905). — [5]) Ph. Barbier, vgl. diese Ztschrft. **51**, 498 (1912). — [6]) C. Friedheim, vgl. diese Ztschrft. **46**, 446 (1907). — [7]) W. H. Hess und E. D. Campbell, a. a. O.; Fr. L. Hahn und G. Leimbach, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **55**, 3161 (1922); S. Ishimaru, a. a. O. — [8]) Vgl. diese Ztschrft. **44**, 713 (1905).

durch Zusatz von Ammoniumchlorid als Hydroxyd gefällt wird. Ferner gehört hierher die Methode von C. Ferrari[1]), der zuerst das EisenIII-salz mit schwefliger Säure zu EisenII-salz reduziert; das EisenII-salz wird dann durch α, α'-Dipyridyl als Komplex gebunden und das Aluminium kann nach einer der bekannten Methoden direkt bestimmt werden.

2. Eine Reihe von Methoden zur Trennung und Bestimmung des Aluminiums in Gegenwart von Eisen gründet sich auf den Löslichkeitsunterschied zwischen den Chloriden von Eisen und Aluminium in bestimmten Substanzen oder Substanzgemischen. So ist nach F. A. Gooch und F. S. Havens[2]) Aluminiumchlorid in einem Gemisch von konz. Salzsäure und Äther viel weniger löslich als EisenIII-chlorid, und S. Palkin[3]) trennt Aluminium von Eisen auf Grund der Unlöslichkeit von Aluminiumchlorid in Äther. Wenn man nach H. D. Minnig[4]) die Chloride des Eisens und des Aluminiums mit einem Gemisch von Aceton und Acetylchlorid (4:1) behandelt, so scheidet sich nur Aluminiumchlorid ($AlCl_3.6\,H_2O$) quantitativ ab (das Acetylchlorid muß frei von Phosphorsäure sein). Nach K. Charitschkoff[5]) reduziert man zuerst das EisenIII-salz zu EisenII-salz und behandelt dann mit einer Lösung von Naphthensäure in Benzin. Dabei geht das Eisen in die Benzinschicht, während das Aluminium in der wäßrigen Schicht zurückbleibt.

Hier kann man auch noch die Methoden von F. A. Gooch und F. S. Havens[6]) sowie von H. Borck[7]) anschließen, die das Gemisch der Oxyde von Eisen und Aluminium in einem Strom von Luft und gasförmigem Chlorwasserstoff glühen; dabei verflüchtigt sich das Eisen quantitativ, das Aluminium nicht. Ferner gehören noch hierher die Methoden von G. Jander und E. Wendehorst[8]) sowie von G. Jander und B. Weber[9]), die bei der Analyse von Aluminiumlegierungen angewendet werden und bei denen die Legierung mit einem trockenen Strom von gasförmigem Chlorwasserstoff bei 200° C behandelt wird; das Aluminium sublimiert dabei als Aluminiumchlorid, das bestimmt werden kann.

3. In einer anderen Gruppe von Methoden fällt man das Eisen als Sulfid mit Natriumsulfid[10]) oder mit Schwefelwasserstoff in ammoniumtartrathaltiger Lösung[11]). In dem Filtrat vertreibt man zuerst den Schwefelwasserstoff und bestimmt dann das Aluminium mit o-Oxychinolin. Das Eisen kann auch mit o-Oxychinolin in Gegenwart von Malonsäure[12])

[1]) Annali Chim. appl. **27**, 479 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **41**, 114 (1902). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **58**, 212 (1919). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **58**, 364 (1919). — [5]) Chem. Ztg. **35**, 463 (1911). — [6]) Vgl. diese Ztschrft. **44**, 714 (1905). — [7]) Vgl. diese Ztschrft. **51**, 673 (1912). — [8]) Vgl. diese Ztschrft. **63**, 444 (1923). — [9]) Vgl. diese Ztschrft. **63**, 445 (1923). — [10]) M. I. Schubin, vgl. diese Ztschrft. **104**, 49 (1936). — [11]) E. Jung, vgl. diese Ztschrft. **101**, 302 (1935); J. Haslam, vgl. diese Ztschrft. **97**, 206 (1934); R. Gadeau, vgl. diese Ztschrft. **108**, 354 (1937). — [12]) Richard Berg, diese Ztschrft. **76**, 191, 197 (1929).

gefällt werden, ferner in tartrathaltiger essigsaurer Lösung[1]), oder in tartrat- und salzsäurehaltiger acetoniger Lösung mit Dibrom-o-oxychinolin[2]). Nach der Abtrennung des Eisen-o-oxychinolats bestimmt man im Filtrat das Aluminium mit o-Oxychinolin.

Man kann auch das Eisen in Lösung halten, indem man es mit Schwefelwasserstoff zur Ferrostufe reduziert[3]) oder mit Kaliumcyanid und Schwefelwasserstoff[4]) bzw. mit Kaliumcyanid und Natriumsulfit[5]) in den komplexen Zustand überführt, und dann das Aluminium mit o-Phenetidin[6]) oder mit o-Oxychinolin[7]) bestimmen.

4. Schließlich gibt es noch eine letzte Gruppe von Methoden, bei denen man das Gemisch von Eisen und Aluminium mit Natronlauge, Kalilauge oder Natriumperoxyd behandelt. Dabei wird das Eisen als EisenIII-hydroxyd gefällt und das Aluminium geht als Aluminat in Lösung. Nach der Abtrennung des Eisens bestimmt man im Filtrat das Aluminium entweder als Phosphat nach den Methoden von F. Lichtschlag[8]), C. Glaser[9]), F. Baldy[10]) usw., oder als Aluminiumoxyd[11]), oder mit o-Oxychinolin nach den Methoden von F. Alten, H. Weiland und H. Loofmann[12]), S. S. Shukowskaja[13]) bzw. S. S. Shukowskaja und M. J. Wolynetz[14]).

Die Methoden der letzten Gruppe sind die einfachsten, aber sie haben alle einen grundsätzlichen Fehler: Die Abtrennung des Aluminiums ist unter den gegebenen Bedingungen nicht vollständig. Man erhält immer zu niedrige Ergebnisse, weil ein kleiner Teil des Aluminiums durch das EisenIII-hydroxyd zurückgehalten wird[15]). Als wir eine Reihe von Bestimmungen ausführten, bei denen wir die Konzentration und das Verhältnis Fe:Al variierten, erhielten wir in der Tat die in Tabelle I (S. 21) zusammengestellten Ergebnisse.

---

[1]) S. S. Shukowskaja und S. T. Baljuk, Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 485 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2179 (1936); A. M. Sanko und G. A. Butenko, Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 415 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2760 (1936); K. Strauß, Aluminium non-ferrous Rev. **2**, 418 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3577 (1938). — [2]) A. M. Sanko und A. J. Burssuk, vgl. diese Ztschrft. **113**, 41 (1938). — [3]) K. Chalupny und K. Breisch, Ztschrft. f. angew. Chem. **35**, 233 (1922). — [4]) Th. Heczko, vgl. diese Ztschrft. **103**, 211 (1935). — [5]) S. J. Fainberg und E. M. Tal, vgl. diese Ztschrft. **117**, 70 (1939). — [6]) K. Chalupny und K. Breisch, a. a. O. — [7]) Th. Heczko, a. a. O.; S. J. Fainberg und E. M. Tal, a. a. O. — [8]) Vgl. diese Ztschrft. **44**, 718 (1905). — [9]) Vgl. diese Ztschrft. **44**, 719 (1905). — [10]) Ann. Chim. anal. appl. **5**, 201 (1900). — [11]) J. Mignolet, vgl. diese Ztschrft. **110**, 356 (1937). — [12]) Angew. Chem. **46**, 668 (1933); vgl. auch diese Ztschrft. **96**, 92 (1934). — [13]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 102 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 410 (1936). — [14]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 616 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2179 (1936). — [15]) Diese Tatsache ist schon lange bekannt und schon H. Rose [Handbuch der analytischen Chemie, 6. Aufl., II, S. 103 (1871)] verlangt mehrmalige Fällung und Behandlung mit Kalilauge, um annehmbare Ergebnisse zu erhalten.

Tabelle I.

Nr.	Angewendet Fe *mg*	Angewendet Al *mg*	Gefunden Al *mg*	Differenz %
1	2,09	1,8	1,72	— 4,44
2	4,17	„	1,73	— 3,89
3	16,68	„	1,68	— 6,67
4	19,45	„	1,60	— 11,11
5	16,68	3,6	3,49	— 3,06
6	4,17	4,49	4,33	— 3,58
7	10,0	5,5	5,35	— 2,72
8	20,0	„	5,35	— 2,72
9	40,0	„	5,26	— 4,36
10	5,0	6,5	6,42	— 1,23
11	10,0	„	6,46	— 0,62
12	20,0	„	6,19	— 4,77
13	40,0	„	5,91	— 9,08
14	5,0	8,0	7,92	— 1,00
15	10,0	„	7,86	— 1,75
16	20,0	„	7,84	— 2,00
17	40,0	„	7,72	— 3,50
18	10,0	10,0	9,85	— 1,50
19	20,0	„	9,74	— 2,60
20	40,0	„	9,50	— 5,00

Man sieht, daß man stets negative Differenzen erhält, und zwar wird der Fehler um so größer, je größer der Wert des Verhältnisses Fe:Al wird. Wenn der Eisenüberschuß nicht allzugroß und die Menge des zu bestimmenden Aluminiums nicht zu gering ist, sind die Resultate annehmbar.

Wir haben festzustellen versucht, ob sich durch eine doppelte Fällung die negativen Fehler vermeiden lassen; die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß die Verringerung des Fehlers nicht ausreicht, um diese Mehrarbeit zu rechtfertigen. Es wäre eine ziemlich große Zahl von Umfällungen erforderlich, um das gesamte durch das EisenIII-hydroxyd zurückgehaltene Aluminium zu entfernen, denn in dem Maß, wie die Zahl der Fällungen ansteigt, wächst auch das Verhältnis Fe:Al in der festen Phase und das Aluminium wird sehr energisch zurückgehalten.

Da man durch dieses Verfahren (Behandlung mit Alkali) das Aluminium nicht vollständig abtrennen kann, selbst nicht bei Anwendung sehr großer Mengen Lauge, haben wir das Ziel zu erreichen versucht, indem wir dem Gemisch der Chloride ein Anion zusetzten, das einerseits imstande sein sollte, die durch das EisenIII-hydroxyd zurückgehaltenen Aluminat-

Anionen zu verdrängen und das andererseits die anschließende Bestimmung des Aluminiums nicht hindern sollte.

In erster Linie haben wir dabei an das Phosphat-Anion gedacht, weil es eine hohe Wertigkeit hat und weil es dem EisenIII-hydroxyd gegenüber eine größere Affinität besitzt als das Aluminat-Ion. Außerdem hatten wir bereits die Arbeitsweise einer Methode für die Bestimmung des Aluminiums in Gegenwart von Phosphorsäure bearbeitet[1]).

Wir haben zunächst eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt, bei denen wir sowohl die Konzentration des Phosphors als auch diejenige des Eisens und des Aluminiums variierten. Die Tabelle II zeigt die erzielten Ergebnisse.

Tabelle II.

Nr.	Angewendet P_2O_5 mg	Angewendet Fe mg	Angewendet Al mg	Gefunden Al mg	Differenz %
1	4,83	9,88	1,69	1,69	0
2	„	39,52	1,69	1,65	− 2,37
3	„	59,28	1,69	1,61	− 4,73
4	„	98,83	1,69	1,57	− 7,10
5	9,66	9,88	1,70	1,80	+ 5,88
6	„	19,76	1,69	1,67	− 1,18
7	„	39,52	1,69	1,60	− 5,32
8	„	98,83	1,70	1,60	− 5,98
9	14,49	9,88	1,70	1,74	+ 2,35
10	„	19,76	1,69	1,74	+ 2,95
11	19,32	39,52	1,69	1,63	− 3,55
12	28,98	39,52	1,70	1,75	+ 2,94
13	„	79,04	1,69	1,64	− 2,96
14	„	98,83	1,70	1,64	− 3,53
15	4,83	9,88	3,37	3,39	+ 0,59
16	9,66	9,88	3,39	3,51	+ 3,57
17	„	19,76	3,39	3,48	+ 2,65
18	14,49	9,88	3,39	3,50	+ 3,27
19	„	19,76	3,39	3,45	+ 1,77
20	4,83	9,88	5,06	5,06	0
21	„	9,88	6,74	6,70	− 0,59
22	9,66	9,88	6,78	6,89	+ 1,62
23	14,49	9,88	6,78	6,83	+ 0,74
24	4,83	9,88	8,48	8,40	− 0,94
25	14,49	19,76	8,48	8,40	− 0,94

[1]) Gr. Bălănescu und Maria D. Motzoc, diese Ztschrft. 91, 188 (1933).

Bei der Prüfung dieser Tabelle stellt man folgendes fest:

1. Wenn Aluminiummengen von weniger als 5 *mg* vorliegen, so hängen die Ergebnisse sehr stark von den anwesenden Mengen Eisen und Phosphor ab.

2. Für eine gleichbleibende Menge Aluminium vergrößert sich der negative Fehler mit der Menge des anwesenden Eisens, denn es findet ein Zurückhalten des Aluminiums im Niederschlag statt, das um so mehr Bedeutung gewinnt, je größer das Verhältnis Fe:Al ist.

3. Für eine gleichbleibende Menge Aluminium und eine bestimmte Menge Eisen hängt das Ergebnis von der Menge der anwesenden Phosphorsäure ab; bei Zunahme der Phosphorsäuremenge wird der negative Fehler kleiner (denn das Phosphat-Ion verdrängt das in der Lösung befindliche Aluminat-Ion) und die Unterschiede werden sogar positiv. Dies zeigt, daß etwas Eisen neben dem Aluminium in Lösung geht (in diesem Fall hat das Aluminium-o-oxychinolat eine grünliche Farbe!).

4. Für Aluminiummengen, die größer sind als 5 *mg*, sind die Ergebnisse besser, denn sie werden nur in geringem Maß durch die Veränderung der anwesenden Mengen Eisen und Phosphorsäure beeinflußt.

5. Man erhält richtige Ergebnisse, unabhängig von der anwesenden Menge Aluminium, wenn das Verhältnis Eisen zu Phosphorpentoxyd annähernd = 2 ist.

$$\frac{\text{Fe (in } g)}{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ (in } g)} \approx 2 \text{ [oder } \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (in } g)}{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ (in } g)} \approx 2{,}9 \text{ oder } \frac{\text{Fe (in } g)}{\text{P (in } g)} \approx 4{,}6\text{].}$$

Um zu prüfen, ob diese letztere Feststellung richtig ist, haben wir einige Bestimmungen ausgeführt, bei denen wir von Lösungen ausgingen, die einen großen Überschuß an Eisen im Verhältnis zur Menge des Aluminiums enthielten. Die Tabelle III zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle III.

Nr.	Angewendet Fe *mg*	Angewendet P_2O_5 *mg*	Angewendet Al *mg*	Gefunden Al *mg*	Differenz %
1	51,5	25	3,00	3,00	0
2	„	„	4,00	4,10	+ 2,50
3	„	„	5,00	4,95	− 1,00
4	103	50	1,75	1,74	− 0,57
5	„	„	3,00	3,04	+ 1,33
6	„	„	3,50	3,52	+ 0,57
7	„	„	4,00	3,96	− 1,00
8	„	„	5,00	5,00	0
9	„	„	7,50	7,51	+ 0,13
10	206	100	3,00	2,93	− 2,33
11	„	„	4,00	4,00	0

Aus diesen Ergebnissen geht klar hervor, daß die Bestimmung des Aluminiums in Gegenwart von Eisen und Phosphor, und zwar bei beliebigen Konzentrationen der drei Elemente, möglich ist, wenn man die Beobachtung von Punkt 5 (S. 23) berücksichtigt.

Man muß also in folgender Weise vorgehen:

a) In einem aliquoten Teil bestimmt man das Eisen nach einer bekannten Methode (mit Thiosulfat, Permanganat usw.).

b) In einem andern aliquoten Teil bestimmt man die Phosphorsäure (gewichtsanalytisch oder maßanalytisch durch Fällung des Ammoniumphosphormolybdats, nach den bekannten Methoden).

Die Bestimmungen unter a und b werden sowieso durchgeführt, zumal sie keine Schwierigkeiten bieten.

c) Man ermittelt das Verhältnis $\frac{g\ \mathrm{Fe}}{g\ \mathrm{P_2O_5}}$ in der zu untersuchenden Lösung; dann berechnet man die Menge Phosphorsäure, die man noch hinzufügen muß, damit dieses Verhältnis in der Lösung, in der man das Aluminium bestimmt, annähernd = 2 wird.

d) Zu einem anderen aliquoten Teil fügt man zunächst die berechnete Menge Phosphorsäure, um das Verhältnis $\frac{g\ \mathrm{Fe}}{g\ \mathrm{P_2O_5}}$ annähernd = 2 zu machen. Man bedient sich zu diesem Zweck einer Lösung von Dinatriumphosphat (Na_2HPO_4) von bekanntem Titer. Darauf setzt man tropfenweise konz. Natronlauge zu, bis das Eisen vollständig gefällt ist (die überstehende Flüssigkeit wird klar und farblos!), und fügt dann noch 5 *ccm* n-Natronlauge zu. Nun rührt man um und erhitzt die Flüssigkeit langsam zum Sieden. Darauf filtriert man und wäscht den EisenIII-hydroxyd-Niederschlag gut mit kochendem, Natriumhydroxyd enthaltendem Wasser aus (5 *ccm* n-Natronlauge auf 100 *ccm* Wasser). Das Filtrat neutralisiert man nach dem Abkühlen mit 3 n-Salzsäure in Gegenwart von Phenolphthalein bis zum Verschwinden der rosa Farbe. Wenn die Aluminiummenge größer ist, fällt im gleichen Augenblick ein Niederschlag von Aluminiumhydroxyd aus. Man löst ihn durch tropfenweisen Zusatz von n-Natronlauge, bis die Rosafärbung gerade eben wieder erscheint. (Man vermeidet einen Überschuß an Natronlauge, weil sonst die nachfolgende Fällung des Aluminium-o-oxychinolats nicht mehr vollständig ist.) Wenn die Lösung noch opalesciert, so erreicht man die völlige Auflösung des Niederschlags, indem man die Lösung vorsichtig zum Sieden erhitzt und sie darin erhält, bis sie klar wird. Das Endvolumen beträgt 80—100 *ccm*. Man kühlt nun auf 50 bis 60° C ab und fällt das Aluminium mit einer Lösung von 3% o-Oxychinolin in Alkohol. Darauf wird umgerührt und für einige Augenblicke zum Sieden erhitzt. Man filtriert heiß durch einen Jenaer Glasfiltertiegel G 4 und wäscht mit kochendem Wasser, bis das Filtrat farblos wird; den

Niederschlag löst man in 3 n-Salzsäure und bestimmt das o-Oxychinolin maßanalytisch nach Richard Berg.

1 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung entspricht 0,000225 *g* Aluminium.

Wir haben die oben beschriebene Methode zur Bestimmung des Aluminiums in zwei Bodenauszügen angewendet, die nach der deutschen Methode mit 10%iger Salzsäure hergestellt worden waren. Man trennt Eisen, Aluminium und Phosphor nach der Acetatmethode[1]) und bestimmt das Aluminium in der salzsauren Lösung, die man beim Lösen der Hydroxyde erhalten hat. Wir haben für jeden Auszug mehrere Bestimmungen ausgeführt, und zwar bei verschiedenen Konzentrationen. Die in Tabelle IV zusammengestellten Ergebnisse sind durchaus zufriedenstellend.

Tabelle IV.

Nr.	Fe_2O_3 im Auszug *g*	P_2O_5 im Auszug *g*	Al_2O_3 im Auszug *g*	Gefunden Al_2O_3: ohne Zusatz von Phosphat *g*	Differenz %	Nach Zusatz von Phosphat, damit $\frac{g\ Fe_2O_3}{g\ P_2O_5} \approx 2{,}9$	Differenz %
				Auszug A			
1	0,0419	0,0085	0,0117	0,0110	− 5,98	0,0117	0
2	0,0750	0,0153	0,0211	0,0206	− 2,37	0,0212	+ 0,47
3	0,0963	0,0196	0,0270	0,0265	− 1,85	0,0270	0
4	0,1047	0,0213	0,0294	0,0288	− 2,04	0,0295	+ 0,34
5	0,1255	0,0256	0,0352	0,0341	− 3,12	0,0355	+ 0,95
				Auszug B			
1	0,0361	0,00123	0,0435	0,0406	− 6,66	0,0432	− 0,69
2	0,0402	0,0014	0,0482	0,0466	− 3,32	0,0479	− 0,62
3	0,0442	0,0015	0,0532	0,0518	− 2,63	0,0532	0
4	0,0502	0,0017	0,0602	0,0580	− 3,65	0,0601	− 0,17
5	0,0549	0,0018	0,0653	0,0624	− 4,44	0,0650	− 0,46

Zusammenfassung.

1. Die Trennung des Aluminiums von Eisen durch Behandlung mit Alkali ist nicht vollständig und man erhält stets zu niedrige Werte bei der Bestimmung des Aluminiums, da dieses teilweise durch das Eisen III-hydroxyd zurückgehalten wird.

2. Die quantitative Trennung ist möglich, wenn die das Eisen und das Aluminium enthaltende Lösung auch eine bestimmte Menge Phosphat-Ion enthält.

[1]) K. K. Gedroiz, Chemische Bodenanalyse, S. 49 (1926).

3. Man erhält richtige Werte bei der Bestimmung des Aluminiums, wenn das Verhältnis der Menge des anwesenden Eisens zu derjenigen der Phosphorsäure

$$\frac{\text{Fe (in } g)}{\text{P}_2\text{O}_5 \text{ (in } g)} \approx 2 \text{ ist.}$$

4. Die vorgeschlagene Methode gibt bei der Bestimmung des Aluminiums in Bodenauszügen völlig befriedigende Ergebnisse.

Bukarest, Institut für Agrikultur- und Nahrungsmittel-Chemie der Landwirtschaftlichen Fakultät des Polytechnikums.

Die gravimetrische Bestimmung des Antimons mittels o-Oxychinolins.

Von

Th. I. Pirtea.

[Eingegangen am 8. August 1939.]

Die von Richard Berg[1]) angegebene Methode zur quantitativen Bestimmung von Metallen und Metalloiden durch Fällung mit o-Oxychinolin[2]) ist eine wichtige analytische Methode, da sie einfach auszuführen ist und genaue Ergebnisse liefert. Es sind daher bis heute die Bedingungen für eine quantitative Abscheidung und Bestimmung für fast alle Metalle und einige Nichtmetalle untersucht worden[3]).

Diese Methode ist besonders wertvoll in den Fällen, wo die gewöhnlichen Methoden zu umständlich sind und keine besonders guten Ergebnisse liefern, wie das auch bei der gravimetrischen Bestimmung des Antimons der Fall ist. Die klassische Methode zur Bestimmung des Antimons als Trisulfid wird zwar als eine gute Methode empfohlen, ist aber

[1]) Diese Ztschrft. **70**, 341 (1927); **71**, 23, 171, 321, 369 (1927); **72**, 177 (1927); **76**, 191 (1929); Richard Berg und M. Teitelbaum, diese Ztschrft. **81**, 1 (1930). — [2]) Fr. L. Hahn, diese Ztschrft. **86**, 153 (1931); Gr. Bălănescu und Maria D. Motzoc, diese Ztschrft. **91**, 188 (1933); S. Halberstadt, diese Ztschrft. **92**, 86 (1933); J. A. Atanasiu und A. J. Velculescu, diese Ztschrft. **97**, 102 (1934); Victoria M. Zwenigorodskaja und Tamara N. Smirnowa, diese Ztschrft. **97**, 323 (1934); Gr. Bălănescu, diese Ztschrft. **101**, 101 (1935); Th. I. Pirtea, diese Ztschrft. **107**, 191 (1936) und Bull. Chim. pure et appliquée **40** (1939) [im Druck]. — [3]) Richard Berg, Ztschrft. f. angew. Chem. **41**, 610, 611 (1928); K. Scharrer, Biochem. Ztschrft. **261**, 444 (1933); vgl. diese Ztschrft. **104**, 374 (1936); S. Schukowskaja und S. Bernstein, Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 214 (1934); vgl. diese Ztschrft. **99**, 57 (1934); H. Th. Bucherer und F. W. Meier, diese Ztschrft. **85**, 331 (1931); Richard Berg und O. Wurm, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **60**, 1664 (1927); vgl. auch diese Ztschrft. **72**, 178 (1927); **99**, 407 (1934).

umständlich und erfordert viel Zeit. Die modernen Verfahren dagegen, bei denen Antimon als Komplex mit verschiedenen organischen Verbindungen gefällt wird, erfordern viel weniger Zeit zur Ausführung und geben auch bessere und genauere Resultate.

Wir erinnern hier an die von G. Spacu und A. Pop[1]) angegebene Methode zur gravimetrischen Mikrobestimmung des Antimons mittels des Komplexes $(SbS_4)\,(Cr\,en_3)\,.\,2\,H_2O$. (en bedeutet hier Äthylendiamin). Dieser Komplex bildet sich leicht beim Vermischen einer wäßrigen Lösung von Natriumsulfantimonat ($SbS_4Na_3\,.\,9\,H_2O$), die einen kleinen Überschuß von Natriumsulfid enthält, mit einer wäßrigen Lösung von Chromienchlorid $[(Cr\,en_3)\,Cl_3\,.\,3^1/_2H_2O]$ im Überschuß. Richard Berg und E. S. Fahrenkamp[2]) haben auch ein praktisch leicht anwendbares und genaues Verfahren zur Trennung und Bestimmung von Antimon mit „Thionalid" (Thioglykolsäure-β-aminonaphthalid) angegeben.

Ebenso ist die quantitative Antimonbestimmung durch Fällen mit o-Oxychinolin ein einfaches und genaues Verfahren, das sich sowohl in Lösungen von Antimontrichlorid als auch in Brechweinsteinlösungen ausführen läßt. Man kann damit noch 0,000012 *g* Antimon in 5 *ccm* Gesamtvolumen nachweisen, was einer Empfindlichkeit von 1:417000 entspricht. Die Fällung erfolgt zwischen den p_H-Werten 1,5 und 7; sie ist quantitativ in schwach saurer (p_H-Wert = 6) oder sogar schwach ammoniakalischer Lösung.

Die zum Fällen nötige essigsaure o-Oxychinolinlösung wird wie folgt hergestellt: Man löst 7—8 *g* o-Oxychinolin in möglichst wenig konz. Essigsäure auf, füllt auf 200 *ccm* mit destilliertem Wasser auf und fügt so viel 10%ige Ammoniaklösung hinzu, daß eine bleibende Trübung auftritt, die man mit einigen Tropfen Essigsäure eben zum Verschwinden bringt. Diese Lösung kann man lange Zeit aufbewahren[3]).

Zur Antimonbestimmung bringt man in ein Jenaer Becherglas von 250 *ccm* Inhalt 15 (30) *ccm* Antimonchloridlösung, die einen Überschuß an freier Salzsäure enthält, fügt 15 (30) *ccm* essigsaure o-Oxychinolinlösung hinzu, so daß man davon einen sicheren Überschuß hat, erwärmt auf 60—70° und fügt mittels einer Pipette 10%ige Ammoniaklösung in größeren Anteilen hinzu. Beim p_H-Wert 1,5 fällt zuerst ein gelber Niederschlag aus; bei weiterem Hinzufügen von Ammoniak schreitet die Fällung fort und wird vollständig in der Nähe des Neutralpunktes. Man muß gut umrühren, um den Niederschlag sich absetzen zu lassen. Die Fällung ist vollständig, wenn bei neuerlichem Hinzufügen von Ammoniak nichts mehr ausfällt und die Lösung stark gelb gefärbt ist. Man erwärmt noch

[1]) Diese Ztschrft. **111**, 254 (1937/38). — [2]) Diese Ztschrft. **112**, 161, 167 (1938). — [3]) Richard Berg, Die analytische Verwendung von o-Oxychinolin („Oxin") und seiner Derivate. Die chemische Analyse XXXIV, 2. Aufl., S. 15 (1938).

1 Min. und sammelt durch Umschwenken den Niederschlag auf dem Boden des Gefäßes. Wenn dann die Lösung noch nach Essigsäure riecht, fügt man Ammoniak hinzu, bis dieser Geruch verschwindet oder der Inhalt des Becherglases schwach nach Ammoniak riecht. Man läßt 1—2 Stdn. abkühlen und filtriert nach vollständigem Absitzen des Niederschlages durch ein Jenaer Glasfilter 1 G 3 oder 1 G 4. Der Niederschlag wird erst im Becherglas, dann auf dem Filter mit einer kalten Lösung von 0,2—0,4 *g* o-Oxychinolin und einigen Tropfen verdünnter Essigsäure in einem Liter Wasser gewaschen, da sich der Niederschlag in warmem destillierten Wasser etwas löst, bis das Filtrat mit Salpetersäure und Silbernitrat nicht mehr reagiert. Dann wird im Trockenschrank bei 105—110° 1 Stde. lang getrocknet und gewogen. Um zur Gewichtskonstanz zu kommen, trocknet man jedesmal nur ½ Stde. bei 105—110°.

Der Niederschlag ist gelb und entspricht der Zusammensetzung $(C_9H_6ON)_3Sb$ mit 21,97% Sb; der kleine Umrechnungsfaktor von nur 0,2197 ist sehr günstig, man erzielt demnach sehr gute Resultate. Wir erhielten z. B. folgende Ergebnisse:

Sb im Ansatz (als AntimonIII-chlorid) *g*	$(C_9H_6ON)_3$ Sb gewogen *g*	Sb gefunden *g*
0,1150	0,5243	0,1152
	0,5230	0,1149
	0,5219	0,1147
	0,5198	0,1142
	0,5237	0,1150
	0,5232	0,1149
0,1725	0,7841	0,1723
	0,7850	0,1725
0,2427	1,1060	0,2430
	1,1056	0,2429
	1,1039	0,2425
0,1212	0,5508	0,1210
	0,5515	0,1212
	0,5524	0,1214
	0,5502	0,1209

Erhitzt man den Niederschlag längere Zeit und auf höhere Temperatur, so beobachtet man eine leichte Gewichtsabnahme der Substanz, was zu unsicheren Ergebnissen führt; man beachte also in dieser Hinsicht genau die gegebene Vorschrift. Diese Gewichtsabnahme erfolgte nach Erhitzen von jeweils 1 Stde. auf 120° wie folgt:

Wägung Nr.	Gewicht von $(C_9H_6ON)_3Sb$ g
1	0,5506
2	0,5497
3	0,5490
4	0,5455
5	0,5433

Die erste Wägung entspricht dem nach dem Ansatz zu erwartenden Gewicht an Oxychinolat, während die anderen nach Erhitzen auf 120° erhaltenen Gewichte zu niedrige Werte liefern.

Durch stärkeres Erhitzen im Porzellantiegel geht der Niederschlag in metallisches Antimon über, doch kann das Antimon auf diese Weise nicht quantitativ bestimmt werden, da es sich gleichzeitig zum Teil zu Sb_2O_3 oxydiert.

Eine weitere Reihe von Bestimmungen wurde in einer Lösung durchgeführt, die neben Antimontrichlorid einen Überschuß von Weinsäure enthielt. Der dabei gebildete Brechweinstein wird durch o-Oxychinolin unter den gleichen Bedingungen gefällt; der gebildete Niederschlag von der Formel $(C_9H_7ON)_2 . C_9H_6ON . SbO$ hat eine etwas hellere gelbe Farbe als im vorigen Fall. Die Arbeitsweise ist genau die gleiche wie in einer Antimontrichloridlösung; der Umrechnungsfaktor ist sogar noch kleiner; er beträgt nur 0,2129. Einige Ergebnisse führe ich hier an:

Sb im Ansatz g	$(C_9H_7ON)_2 . C_9H_6ON . SbO$ gewogen g	Sb gefunden g
0,0802	0,3772	0,0803
	0,3754	0,0799
	0,3760	0,0800
	0,3780	0,0805
0,1604	0,7518	0,1601
	0,7516	0,1600
	0,7520	0,1601
	0,7525	0,1602
	0,7508	0,1598

Die Antimonbestimmung in Brechweinstein kann durch Fällen mit o-Oxychinolin sowohl in wäßriger, als auch in salzsaurer oder weinsteinsaurer Lösung erfolgen, da sich stets der Niederschlag von

$$(C_9H_7ON)_2C_9H_6ON . SbO$$

bildet; folgende Zahlen zeigen die Übereinstimmung:

Sb aus wäßriger Lösung g	Sb aus salzsaurer Lösung g	Sb aus weinsaurer Lösung g
0,1262	0,1267	0,1269
0,1260	0,1264	0,1264

Es ist noch zu bemerken, daß beim Fällen aus einer weinsauren Lösung der Niederschlag besonders gut gewaschen werden muß, da er sonst etwas Weinsäure enthält und daher zu hohe Werte liefert.

Wenn im Laufe einer Analyse das Antimon als Sulfid vorliegt, dann wird dieser Niederschlag in einem Tiegel oder auf dem Glasfilter mit warmer, verdünnter, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Essigsäure gewaschen und dann in möglichst wenig konz. Salzsäure gelöst und einigemal mit 10%iger Salzsäure nachgespült. Das Filtrat wird im Wittschen Apparat[1]) in einem Jenaer Becherglas von 500 *ccm* aufgefangen. Die Lösung wird auf dem Wasserbad eingeengt, bis aller Schwefelwasserstoff verjagt ist; die Fällung mit o-Oxychinolin erfolgt dann wie beschrieben. Auf diese Weise erhielten wir ebenfalls gute Ergebnisse.

Dieses Verfahren mit o-Oxychinolin kann auch zur Bestimmung von Antimon, das als Alkaliantimonit vorliegt, verwendet werden; die Antimonitlösung wird einfach mit konz. Salzsäure angesäuert, und man verfährt wie oben.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Antimonbestimmung mittels o-Oxychinolins sehr gute Ergebnisse liefert; die Methode ist leicht anwendbar und ist in den oben erwähnten Fällen besonders nützlich, da sie den anderen umständlichen und ungenaueren Methoden überlegen ist.

Bukarest, Laboratorium für anorganische Chemie.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Mesech.

Elektrolysen. V. Sihvonen[2]) beschreibt eine Universal-Zelle für Elektrolysen. Sie besteht aus zwei senkrecht stehenden Elektrodenrohren, die durch einen Mittelkörper H-förmig verbunden sind. An beiden Enden des Verbindungsstückes sind Diaphragmen aus dickem Pergamentpapier angebracht. Mit dieser Zelle können elektrochemische Bestimmungen unter Verwendung von Gleich- oder Wechselstrom bei ruhendem, bewegtem oder strömendem Elektrolyten ausgeführt werden. Die Elektroden können kompakt, pulverig oder flüssig sein. Mit dieser Zelle lassen sich auch Temperatur- und Lichteinwirkungen untersuchen.

J. Morsing[3]) berichtet eingehend über eine mit Quecksilberkathode arbeitende Apparatur, die die elektrolytische Bestimmung von Aluminium, Titan, Vanadin, Zirkon und Bor in Eisen

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **42**, 111 (1903). — [2]) Suomen Kemistilehti **10** B, 13 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1620 (1937). — [3]) Jernkontorets Ann. **121**, 143 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1053 (1937).

und Stahl und ferner die Bestimmung von Aluminium, Magnesium und Calcium in Chromerzen und Ferrochrom gestattet. Die Methode wird an Hand der Gesamt-Aluminium-Bestimmung im Stahl erläutert.

Eine Vorschrift zur Bestimmung von Kupfer, Zinn und Cadmium neben viel Zink wird von N. S. Kriwolutskaja[1]) gegeben. Die Arbeit greift auf eine von E. P. Schoch und D. J. Brown[2]) und Anna J. Engelenburg[3]) angegebene Methode der elektrolytischen Trennung dieser Metalle in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Hydroxylamin zurück. Näheres über die Fällungsbedingungen ist aus dem Original zu ersehen. Die Analysendauer beträgt 4—5 Stdn.

I. J. Rikkert[4]) analysiert Chromerze, die außer Chrom und Eisen noch Titan, Aluminium, Nickel, Kobalt und Vanadin enthalten, elektrolytisch in einer einzigen Einwage. Nach der Vorbehandlung der Probe — u. a. wird die Kieselsäure mit Flußsäure abgeraucht — werden die Salze in Oxalate übergeführt. Die Elektrolysemethoden und insbesondere die Trennung der Elektrolyseprodukte werden eingehend beschrieben.

J. Guzmán und M. Rial[5]) elektrolysieren Kobaltsalzlösungen (Sulfat, Formiat, Phosphat, Acetat, Oxalat, Borat) in ammoniakalischer Lösung mit einer Hilfselektrode bei einem Indikatorpotential von 690 mVolt. Die Kathode besteht aus Messing, die Anode aus passiviertem Eisen. Das Ende der Elektrolyse wird mit acetonischer Ammoniumrhodanidlösung festgestellt. Aus der Boratlösung wird unter den angegebenen Bedingungen etwas Eisen mit abgeschieden. Ferner wird in allen Fällen auch Nickel quantitativ gefällt. Seine Trennung vom Kobalt ist daher auf diesem Wege nicht möglich.

N. S. Krupenio[6]) bestimmt geringe Mengen Antimon nach der Methode der inneren Elektrolyse, wobei er an die Reaktion von F. Feigl (Antimonabscheidung an Zink in Verbindung mit einer Platinkathode) anknüpft. An Stelle von Zink verwendet er jedoch ein erbsengroßes Stück Kobalt (0,2—0,3 *g*) in 50 *ccm* einer Antimonsalzlösung (0,1 *g*/*l*). Die Reaktion wird durch schwaches Erhitzen in Gang gebracht. Nach 2 Stdn. wird die Kathode aus der Lösung entfernt, in üblicher Weise gewaschen und getrocknet und dann gewogen. Zinn und Arsen stören nicht. Kupfer scheidet sich vor dem Antimon ab. H. Mesech.

Analyse von Elektrolyten. W. A. Settler[7]) bestimmt das Eisen im Elektrolyten von Galvanisieranlagen durch Tüpfelanalyse unter Verwendung von 1%iger acetonischer Ammoniumrhodanidlösung. Kobalt, Nickel und Kupfer, ferner Arsenit, sekundäres und tertiäres

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 1520 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3632 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **52**, 207 (1913). — [3]) Diese Ztschrft. **62**, 257 (1923). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 593 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 4074 (1937). — [5]) An. Soc. Espan. Fis. Quim. **34**, 636 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1412 (1937). — [6]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 592 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 4073 (1937). — [7]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 595 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 4216 (1937).

Phosphat stören nicht wesentlich, wohl aber Acetate und Lactate. Für Betriebsanalysen schlägt der Verfasser eine colorimetrische Skala aus Filterpapierstreifen vor, die mit Ferrichloridlösungen bekannten Gehaltes getränkt und mit der oben erwähnten Ammoniumrhodanidlösung gefärbt sind. Der Skalenbereich von 0,02—0,1% Eisen wird in 0,01%, der Bereich von 0,1—1% in 0,06% unterteilt. Der relative Fehler soll unter diesen Bedingungen 8% nicht überschreiten.

Eine Schnellanalyse von Cadmiumelektrolyten führen O. M. Sklowskaja und S. S. Gildowskaja[1]) durch Titration der essigsauren Cadmiumlösung mit Kaliumferrocyanid aus. Die Cadmiumsalzlösung (0,08 *g* Cadmiumoxyd auf 5 *ccm*) wird mit Wasser verdünnt und mit 5 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) erhitzt. Die Lösung wird nach weiterer Verdünnung mit Natriumacetat (13 *g*) versetzt und mit Kaliumferrocyanid titriert, wobei zur Erkennung des Endpunktes mit Uranylacetat getüpfelt wird. Die oben benötigte Kaliumferrocyanidlösung wird mit einer Cadmiumnitrat-Maßlösung nach der obigen Methode eingestellt.

Das freie Kaliumcyanid im Cadmiumcyanid-Elektrolyten kann durch Titration mit ammoniakalischer Cuprisulfat-Maßlösung bestimmt werden.

S. P. Ssoljakow[2]) bestimmt Magnesiumchlorid in Elektrolyten durch Messung der Höhe des Magnesiumhydroxyd-Niederschlages, den man erhält, wenn man die wäßrige Lösung einer gegebenen Menge des Elektrolyten mit einer bestimmten Menge Natronlauge versetzt.

Man löst 1 *g* Elektrolyt unter Rühren in 25 *ccm* Wasser von 50—55°. Man arbeitet dabei in einem Reagensglas, das zwei Marken besitzt. Zu der Elektrolytlösung, die bis zur unteren Marke reicht, fügt man bis zur zweiten Marke n-Natronlauge (5 *ccm*). Man vermischt die Lösungen gründlich durch Rühren und wartet das Absetzen des gebildeten Niederschlages ab (5 Min.). Aus der Höhe der Magnesiumhydroxyd-Schicht kann man den Prozentgehalt des Elektrolyten an Magnesiumchlorid mit Hilfe eines Maßstabes unmittelbar ablesen. Dieser Maßstab wird mit Magnesiumchloridlösungen geeicht, deren Gehalt um je 1% steigt.

Die obige Vorschrift gilt für einen Magnesiumchloridgehalt von 2—8%. Bei einem höheren Prozentsatz müssen die Einwage und die Reagensglasgröße entsprechend geändert werden. Für 15 Parallelbestimmungen werden 23 Min., für eine Einzelbestimmung $8^1/_2$ Min. benötigt. Die Genauigkeit der Methode beträgt nach Angabe des Verfassers 0,5%.

H. Mesech.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

H. Mesech.

Blei. J. Gangl und C. Brecher[3]) haben für die Bestimmung des Bleigehaltes in Lötmaterialien eine einfache Schnellmethode ausgearbeitet, die auf der Ermittlung des spezifischen Gewichtes beruht.

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 669 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1412 (1937). — [2]) Kali (russ.) **6**, Nr. 4, S. 13 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 380 (1938). — [3]) Österr. Chem. Ztg. **41**, 9 (1938).

Diese Methode wird von den Verfassern besonders für die Bestimmung von Blei in solchen Legierungen vorgeschlagen, die mit Lebensmitteln in Berührung kommen. Größere Mengen Kupfer und Cadmium stören, sind aber erstens an der äußeren Beschaffenheit des Lötmaterials zu erkennen, zweitens ist ihre Verwendung für Lebensmittelgeräte nicht zulässig.

Methode: Das verwendete Pyknometer ist mit einem doppelwandigen evakuierten Glasmantel und mit einer aufgeschliffenen Glaskappe versehen. Die Legierung wird in einem Glastiegel unter Umrühren durchgeschmolzen und auf eine Glasplatte zu einem dünnen Band ausgegossen. Die oxydfreie untere Seite des Bandes wird in kleine Streifen geschnitten. Das Pyknometer wird mittels einer Bürette mit ausgekochtem Wasser von Zimmertemperatur gefüllt und genau gewogen. Dann wird eine bestimmte Menge der Legierung (bei Verwendung eines 2 *ccm*-Pyknometers etwa 1,5 *g*) in das Gefäß gebracht. Das Pyknometer wird verschlossen und so lange durchgeschüttelt, bis kein Wasser mehr nachgefüllt zu werden braucht. Nach gründlichem Trocknen wird das Gefäß mit aufgesetzter Schliffkappe gewogen.

Das Volumen der Legierung ist gleich dem Gewicht des wassergefüllten Pyknometers plus der Einwage minus dem Gewicht des mit Wasser und Legierung gefüllten Pyknometers. Daraus läßt sich das spezifische Gewicht der Legierung berechnen. Der diesem entsprechende Prozentgehalt an Blei kann aus der Tabelle I unmittelbar abgelesen werden.

Tabelle I.

Spezifisches Gewicht	Bleigehalt in %	Spezifisches Gewicht	Bleigehalt in %	Spezifisches Gewicht	Bleigehalt in %
7,570	10	8,302	34	9,213	58
7,625	12	8,378	36	9,293	60
7,680	14	8,450	38	9,375	62
7,735	16	8,523	40	9,455	64
7,792	18	8,593	42	9,545	66
7,845	20	8,667	44	9,630	68
7,902	22	8,735	46	9,720	70
7,962	24	8,812	48	9,805	72
8,030	26	8,892	50	9,893	74
8,095	28	8,972	52	9,982	76
8,164	30	9,055	54	10,068	78
8,232	32	9,135	56	10,175	80

H. Mesech.

Phosphorsäure. J. I. Hoffman und G. E. F. Lundell[1]) bestimmen Phosphorsäure in Rohphosphaten, Superphosphat und „Metaphosphat" durch doppelte Fällung mit Magnesiamixtur in Gegenwart

[1]) Journ. Res. Nat. Bureau of Standards **19**, 59 (1937).

von Ammoniumcitrat und Verglühen zu Magnesiumpyrophosphat. Durch die zweimalige Fällung wird erreicht, daß sich die Methode auch bei Proben mit verhältnismäßig großem Calciumoxydgehalt anwenden läßt. Im übrigen bestehen gegenüber der bekannten Citratmethode keine wesentlichen Unterschiede. H. Mesech.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Getreide, Mehl, Backwaren und Teigwaren. Zur objektiven Bestimmung der Wasseraufnahmefähigkeit der Mehle empfiehlt J. Hladik[1]) folgende Methode: Eine genau abgewogene kleine Menge Mehl wird in einer graduierten Glasröhre mit Wasser geschüttelt und dann zentrifugiert, wobei sich der entstandene Teig am unteren Ende der Röhre absetzt, so daß das Volumen abgelesen werden kann. Als Röhre verwendet man einen dem Acidbutyrometer von N. Gerber ähnlichen Apparat[2]), der mit Hilfe eines Drahtes leicht gereinigt werden kann. Man füllt den Apparat etwa bis zu $^1/_3$ des erweiterten Teiles mit destilliertem Wasser, dann füllt man 0,2 *g* des lufttrockenen Mehles ein, verschließt mit einem Gummistopfen, schüttelt kräftig und füllt fast bis zum Stöpsel mit destilliertem Wasser nach. Hierauf wird wieder geschüttelt und dann einige Minuten zentrifugiert, wobei das schmale Ende des Apparates nach außen gerichtet ist. Das Volumen der Teigschicht wird abgelesen. Um die Wasseraufnahme zu erhalten, subtrahiert man von dem abgelesenen Teigvolumen das Volumen der 0,2 *g* Mehl, was etwa 0,116 beträgt. Den erhaltenen Betrag berechnet man prozentual auf die Mehltrockensubstanz. Nachstehend die maximale Wasseraufnahme verschiedener Mehle:

Feine Weizenmehle (Nullermehle)	97—109%
Weizenbrotmehle	137—162%
Helle Roggenmehle	187—237%
Dunkle Roggenmehle	349—387%
Bohnenmehle	210%
Finalmehl	384—394%

Eine colorimetrische Bestimmung des Kleiefarbstoffes in Mehl beschreibt R. Müller[3]). Die Methode beruht auf der Bestimmung des Gelbwertes. *Arbeitsvorschrift:* 5 *g* lufttrockenes Mehl bringt man in einen Glassintertiegel Nr. 1, G 3 von Schott-Jena und saugt dreimal je 10 *ccm* Äther durch den Tiegel, um das Carotin zu entfernen. Das trockengesaugte Mehl bringt man mittels Pinsels und Trichters in ein 20 *ccm* fassendes Zentrifugenröhrchen, setzt 10 *ccm* 75%igen Alkohol zu und

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **76**, 483 (1938). — [2]) Zu beziehen von Paul Haack, Wien IX/$_2$, Garelligasse 4. — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **76**, 225 (1938).

mischt. Nachdem alles restlos aufgeschlämmt ist, wird nach etwa 1 Min. kräftig geschüttelt. Nach dem Zentrifugieren wird die Flüssigkeit in ein trockenes Röhrchen dekantiert, mit 1 *ccm* 25%igem Ammoniak versetzt und nach Zugabe von 0,2 *g* Kieselgur kurz geschüttelt. Man filtriert dann direkt in eine Meßküvette und bestimmt sofort oder innerhalb 4 Stdn. gegen 20 Kaliumbichromatlösungen steigender Konzentration im Helligе-Komparator den Gelbwert. Die Standardlösungen der Gelbwerte 1—20 sind nachstehender Tabelle zu entnehmen. Die Mikrophotometerwerte gegenüber Wasser sind mit Hilfe einer lichtempfindlichen Photozelle unter Verwendung eines Blaufilters von Schott (Jena) mit der Wellenlänge 400—500 μ ermittelt worden.

Gelbwert	Kaliumdichromat %	Ablesung im Mikrophotometer
1	0,030	16
2	0,038	18
3	0,047	21
4	0 059	25
5	0,073	30
6	0,092	35
7	0,115	40
8	0,143	46
9	0,179	52
10	0,224	59
11	0,279	66
12	0,349	72
13	0,437	77
14	0,546	81
15	0,682	84
16	0,853	86
17	1,066	88
18	1,333	89,5
19	1,666	91
20	2,082	92

Zur Bestimmung von Maismehl in Weizenmehl empfehlen G. Giuliani und R. Riparbelli[1]) folgende schnelle Methode: 2 *g* Mehl werden 8—12 Stdn. mit 25 *ccm* einer 0,5%igen alkoholischen Natronlauge extrahiert. Das Filtrat wird nach Zusatz von 2 *ccm* konz. Essigsäure auf 2 *ccm* eingedampft und dann colorimetriert. Es ist hierbei notwendig, daß der verwendete Mais auch in derselben Weise behandelt und colorimetriert wird, da die Maissorten verschieden stark gefärbt sind.

Die refraktometrische Methode zur Bestimmung der Trockensubstanz in den Maiskonserven bespricht E. F. Posorski[2]). Die

[1]) Annali Chim. Appl. 28, 187 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3338 (1938). — [2]) Konserven-, Obst- und Gemüse-Ind. (russ.) 1938, S. 39; durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3871 (1938).

Werte nach der refraktometrischen Methode sind etwa 2% niedriger als nach dem Trocknen bis zum konstanten Gewicht. Man muß deshalb eine Korrektur von 2% anbringen.

Zur Erkennung des inneren Gesundheitszustandes von Getreide bestimmt K. Mohs[1]) die Keimenergie. Das Getreide wird in eine 2%ige Natriumbiselenitlösung von der Formel $NaHSeO_3$ getaucht. Vorheriges Evakuieren verkürzt die Behandlungszeit auf einen Tag. Die Beurteilung wird durch den äußeren Befund bestimmt. Mattkeimer, die bei der Keimenergiebestimmung auskeimen, erscheinen hier teilweise gefärbt.

Mit der Prüfung der Bäckerwaren auf Diacetyl und auf Methylacetyl-carbinol haben sich H. Schmalfuß und H. Werner[2]) befaßt. Empfohlen werden Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung der beiden Verbindungen. Benötigt werden folgende Geräte und Stoffe: 1 Erlenmeyerkolben von 150 *ccm* Inhalt mit Gummistopfen und 1 Ableitungsrohr von 0,6 *cm* lichter Weite; der im Stopfen aufsteigende Teil des Rohres ist 5 *cm*, der scharfwinkelig absteigende Schenkel 35 *cm* lang. Beide Enden des Rohres sind abgeschrägt. Über dieses Rohr wird ein Kühlmantel von 20 *cm* Länge und 1,2 *cm* lichter Weite geschoben und mit Gummischläuchen befestigt. 1 Ständer mit Klammer für den Kühler. 1 Dreifuß mit Drahtnetz. 1 Bunsenbrenner. Neigt die Substanz zum Anbrennen, so verwendet man ein Becherglas von 600 *ccm* Inhalt, 10 *cm* Durchmesser und 11,5 *cm* Höhe, das 3,5 *cm* hoch mit Glycerin gefüllt ist. 60 farblose Prüfgläser (10 *cm* Länge, 1,4 *cm* lichte Weite), 1 Halteklammer für Prüfgläser. 1 Prüfglasgestell. Gesättigte Kochsalzlösung. 1 Stehkolben mit 500 *ccm* 50%iger EisenIII-chloridlösung, der an den Kühler paßt. Da die Lösung frei von wasserdampfflüchtigen Stoffen sein muß, destilliert man so lange Wasser ab, bis 1 *ccm* Destillat mit 1 *ccm* salzsaurer Ammoniumrhodanidlösung keine Eisenreaktion mehr gibt. Die abdestillierten Kubikzentimeter Wasser werden durch reines Wasser ersetzt. 22,5%ige Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung. 1,25%ige Nickelsulfat-Lösung. 20%ige Ammoniaklösung, Diacetyl-, Methyl-acetylcarbinol. Nachdem man die Prüfgläser mit 10%iger Schwefelsäure und das Überleitungsrohr mittels Bichromat-Schwefelsäure gereinigt hat, stellt man einen Blindversuch an: In Prüfrohr 1 gibt man 1,20 *ccm* Wasser, in Rohr 2 0,15 *ccm* Wasser und verschließt luftdicht. In die Rohre 3 und 4 gibt man je 0,05 *ccm* Hydroxylaminhydrochlorid- und Nickelsulfatlösung sowie 0,10 *ccm* Ammoniaklösung. In den Erlenmeyerkolben gibt man 20 *ccm* Kochsalzlösung. Man verbindet mit dem Kühlrohr und treibt je 1 *ccm* in die Rohre 3 und 4 über, wobei Rohr 1 als Vergleichsmaß dient. Nach dem Mischen muß die Lösung gegen Lackmus stark basisch reagieren. Man verdampft dann aus den Rohren 3 und 4 mittels 8 *cm* hoher, entleuchteter Flamme 1,05 *ccm*, wobei Rohr 2 als Maß dient. Man kühlt dann unter zeitweisem Schütteln $^1/_2$ Min. unter

[1]) Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. **1**, 204 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 616 (1938). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **76**, 123 (1938).

Wasser ab und beobachtet dann die Farbe. In beiden Rohren muß die Lösung farblos bis schwach veil erscheinen. Zum Nachweis von Diacetyl verfährt man wie beim Blindversuch, nur daß man der Kochsalzlösung 10 *g* des zu prüfenden Gebäcks zusetzt. Gebäck wird fein zerbröckelt, Teige werden dünn auf Filtrierpapier ausgestrichen. Ist mehr als 0,2 *mg*-% Diacetyl vorhanden, so zeigt die Endlösung mindestens im dritten Rohr im Vergleich mit dem Blindversuch einen rein roten Schimmer oder rote Krystalle. Bei Abwesenheit von Diacetyl ist die Endlösung farblos bis schwach veil. Zum Nachweis des Methyl-acetyl-carbinols in Abwesenheit von Diacetyl verfährt man genau so wie beim Diacetyl, nur verwendet man an Stelle der Kochsalzlösung die 50%ige EisenIII-chlorid-Lösung. Im Blindversuch regelt man die Bunsenflamme so, daß der erste Tropfen Destillat nach 2 Min. fällt. Durch einen Gegenversuch überzeugt man sich von der Richtigkeit des Ergebnisses. Die Erfassungsgrenze von Diacetyl, d. h. die Menge Diacetyl, die im Vergleich zum Blindversuch gerade noch eine rötliche Lösung liefert, beträgt etwa 0,020 *mg*. Zur Ermittlung des Diacetylgehaltes bestimmt man die kleinste Menge Gebäck, die nur im ersten übergetriebenen Kubikzentimeter, d. h. im 3. Prüfrohr, eine der Erfassungsgrenze ähnliche Rötung gibt. Der Diacetylgehalt ergibt sich aus der Gleichung: mg-% Diacetyl $= \frac{\text{Erfassungsgrenze} \times 100}{\text{Einwage}}$.

Zur Bestimmung des Methyl-acetyl-carbinols verfährt man wie beim Diacetyl, nur verwendet man an Stelle von Kochsalzlösung EisenIII-chlorid-Lösung. Als Erfassungsgrenze empfiehlt sich 0,020 *mg* Methyl-acetyl-carbinol. Diacetyl wurde weder in Hefeteig noch in Sauerteig noch in Schwarzbrot festgestellt, dagegen fanden die Verfasser mehrfach Methyl-acetyl-carbinol.

Vergleichende Untersuchungen von Buttergebäck hat W. Stoldt[1]) durchgeführt. Er konnte zeigen, daß die direkten Fettextraktionsmethoden zu geringe Mengen Gesamtfett liefern. Es wird deshalb ein Verfahren empfohlen, das auf dem Salzsäureaufschluß beruht. *Arbeitsvorschrift:* 25 *g* des zerkleinerten, von Überzugsmasse usw. befreiten Gebäcks werden in einem 400 *ccm*-Becherglas mit 60 *ccm* Wasser verrührt. Man setzt dann die gleiche Menge (60 *ccm*) rauchende Salzsäure und etwas Bimsstein zu. Alsdann wird $^1/_4$ Stde. auf dem Wasserbad erwärmt und anschließend 10 Min. über kleiner Flamme zum Sieden erhitzt. Man versetzt dann sofort mit heißem Wasser und filtriert durch ein Filter von 27 *cm* Durchmesser, indem man zum Nachspülen das Becherglas dreimal mit heißem Wasser füllt. Das Filter wird nach dem Abtropfen auf einem Uhrglas im Trockenschrank bei 105° etwa 3 Stdn. getrocknet. Dann wird das Fett im Soxhletapparat in üblicher Weise extrahiert und nach dem Vertreiben des Äthers gewogen.

W. Hofmann[2]) beschreibt einen neuen Triebbestimmungsapparat für Teige. Der Apparat besteht aus einem mit verschraubbarem Deckel versehenen Glasgefäß, das ein Ableitungsrohr trägt. Der

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **76**, 228 (1938). — [2]) Mehl u. Brot **38**, Nr. 17, 1 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 211 (1938).

Teig wird eingelegt und mit Hilfe eines elektrisch betriebenen Wasserbades erwärmt. Die Menge des sich entwickelnden Gases wird in einer Bürette abgelesen.

Eine praktische und einfache Methode zur Aufzeichnung von Form und Porenbild der Backprodukte beschreibt Ch. Matejovský[1]). Möglichst dünne Brotscheiben werden zwischen zwei Glasplatten gebracht und, um das Austrocknen zu verhindern, mit verdünntem Glycerin behandelt. Dann wird direkt auf die photographische Platte kopiert.

E. A. Schmidt[2]) empfiehlt die colorimetrische Maltosebestimmung als Betriebskontrolle in der Bäckerei. Danach werden 10 *g* Mehl mit 50 *ccm* Wasser 1 Stde. bei 27° autolysiert. Man filtriert hierauf unter Verwerfung des Vorlaufes. 15 *ccm* des Filtrates werden mit 5 *ccm* n-Natronlauge 5 Min. im Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in einem eigens hierzu konstruierten Colorimeter gegen verschiedene Farbgläser verglichen.

Über den Nachweis einer außergewöhnlichen künstlichen Färbung von Eierteigwaren berichten J. Großfeld und K. Schwarz[3]). Es handelt sich hier um einen Farbstoff, der sich unter Quellung in Natronlauge zu einer rotgelben Flüssigkeit löst und bei Zusatz von Salzsäure fast restlos abgeschieden wird. Der Nachweis des Farbstoffes in Teigwaren wird in folgender Weise erbracht: 20 *g* feingemahlene Teigwaren, die vorher durch ein 0,3 *mm*-Sieb gesiebt worden sind, werden mit 35 *ccm* Wasser zu einem dünnen Brei verrührt, mit 2 *ccm* 96%igem Ammoniak versetzt und wieder 10 Min. durchgerieben. Unter ständigem Rühren setzt man dann zunächst in kleinen Anteilen 150 *ccm* Alkohol zu und filtriert. Das gelbgefärbte Filtrat wird dann mit 100 *ccm* Wasser versetzt, mit Weinsäure angesäuert und ein ungebeizter Wollfaden zugesetzt. Man destilliert dann 150 *ccm* über, unterbricht nun die Destillation und setzt den Kolben noch einige Stunden aufs Wasserbad, wobei der Wollfaden schön gefärbt wird. Der Farbstoff konnte umgefärbt, d. h. durch ammoniakalische Lösung ausgezogen und in saurer Lösung wieder aufgefärbt werden. Der gelbe Farbstoff war in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich, dagegen löslich in alkalisch reagierenden Flüssigkeiten.

H. Jesser[4]) berichtet über ein von R. Maina[5]) ausgearbeitetes Verfahren zum Nachweis eines neuen, bei Teigwaren verwendeten Farbstoffes. Der Nachweis wird wie folgt erbracht: 50 *g* gepulverte Teigwaren werden 48 Stdn. kalt mit Methylalkohol ausgezogen. Nach dem Verdampfen der alkoholischen Lösung nimmt man den Rückstand wiederholt mit Äther auf, wobei harzartige Bestandteile zurückbleiben. In einem Scheidetrichter schüttelt man die ätherische Lösung mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus; hierbei geht der Farbstoff in die

[1]) Cereal Chem. **15**, 471 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3334 (1938). — [2]) Mehl u. Brot **38**, Nr. 20, 1 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1509 (1938). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **76**, 232 (1938). — [4]) Deutsch. Lebensm.-Rundsch. 1938 S. 218. — [5]) Annali Chim. Appl. **27**, 434 (1937).

saure Lösung. Man macht diese Lösung schwach ammoniakalisch, setzt einige Kubikzentimeter Alkohol zu und erwärmt mit einigen Wollfäden auf dem Wasserbad, wobei sich der Farbstoff schnell citronengelb niederschlägt. Weiterhin kann der Farbstoff dadurch nachgewiesen werden, daß man einen Teil der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit mit 1 Tropfen 40%iger Kalilauge versetzt und die Lösung mit Äther ausschüttelt. Versetzt man die ätherische Lösung in einer Porzellanschale mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure, so färbt sich bei Anwesenheit des neuen Farbstoffs der Äther kräftig gelb. Beide Reaktionen werden von Auramin O geliefert; diesem sind nach Angaben des italienischen Autors Spuren eines roten Teerfarbstoffes beigemischt. Eine italienische Verordnung verbietet die Verwendung von Auramin O. Teils wird der Farbstoff für giftig gehalten, teils wird die Giftigkeit bestritten.

Für den Teigwarenfabrikanten ist es von Wert, zu wissen, ob das bei der Eierteigwarengewinnung verwendete Trockenei Vollei ist, d. h. ob das verwendete Trockenei das Verhältnis Eiklar zu Eigelb des Frischeies aufweist. Zur leichteren Ermittlung dieses Verhältnisses hat M. Henzi[1]) eine Tabelle und einen einfachen Schieber angegeben, mit dessen Hilfe das gesuchte Verhältnis ermittelt wird. Mit Hilfe der Tabelle I (S. 40) kann aus Protein und Fett der Prozentgehalt an Eigelb und Eiklar bestimmt werden.

B. Jelinek[2]) hat zur Stickstoffbestimmung in Mehlen die Methode von H. Lundin und J. Ellburg[3]) in folgender Weise modifiziert: Man gibt zuerst 30%iges Wasserstoffsuperoxyd und erst danach Säure zu, ohne daß beide Flüssigkeiten sich mischen. Nach dem Eintritt der Reaktion (etwa 2 Min.) gibt man Kaliumsulfat zu und erhitzt. Die Fehlergrenze beträgt nur 0,006%.

Eine schnelle Methode zur Bestimmung des Triebes beschreibt R. M. Sandstedt[4]). Der Verfasser benutzt möglichst geringe Hefekonzentration, was längere Gärzeiten im Gefolge hat. Eine Beschleunigung wird jedoch bedingt durch die Verwendung stärkefreier Preßhefe als Aktivator der Maltosegärung neben gewöhnlicher Bäckerhefe, so daß schon nach 2—3 Stdn. abgelesen werden kann.

F. C. Hildebrand und B. A. McClellan[5]) haben die Zuckerbestimmung zur Messung der diastatischen Kraft nach M. J. Blish und R. M. Sandstedt[6]) durch direkte Titration des durch die Zuckerreduktion gebildeten Ferrocyanids mittels Cersulfatlösung [$Ce(SO_4)_2$] und Setopaline C als Oxydations-Reduktions-Indikator verbessert.

W. F. Geddes und F. H. Lehberg[7]) nehmen die quantitative Brombestimmung in bromathaltigen Mehlen wie folgt vor: 20 *g*

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **29**, 263 (1938). — [2]) Bull. anciens Élèves École française Meunerie 1937, S. 233; durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1488 (1938). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **94**, 281 (1933). — [4]) Cereal Chemistry **15**, 114 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3406 (1938). — [5]) Cereal Chemistry **15**, 107 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3406 (1938). — [6]) Cereal Chemistry **10**, 189 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1446 (1933). — [7]) Cereal Chemistry **15**, 49 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3406 (1938).

Tabelle I.

Protein %	Fett %	Eigelb %	Eiklar %	Protein %	Fett %	Eigelb %	Eiklar %
33,80	62,00	100	0	60,18	31,22	50	50
34,33	61,38	99	1	60,70	30,60	49	51
34,86	60,76	98	2	61,23	29,98	48	52
35,38	60,14	97	3	61,76	29,37	47	53
35,91	59,53	96	4	62,29	28,75	46	54
36,44	58,91	95	5	62,81	28,14	45	55
36,97	58,30	94	6	63,34	27,52	44	56
37,49	57,68	93	7	63,87	26,91	43	57
38,02	57,07	92	8	64,40	26,29	42	58
38,55	56,45	91	9	64,92	25,67	41	59
39,08	55,84	90	10	65,45	25,06	40	60
39,60	55,22	89	11	65,98	24,44	39	61
40,13	54,60	88	12	66,51	23,83	38	62
40,66	53,99	87	13	67,03	23,21	37	63
41,19	53,37	86	14	67,56	22,60	36	64
41,71	52,76	85	15	68,09	21,98	35	65
42,24	52,14	84	16	68,62	21,37	34	66
42,77	51,53	83	17	69,14	20,75	33	67
43,30	50,91	82	18	69,67	20,14	32	68
43,82	50,30	81	19	70,20	19,52	31	69
44,35	49,68	80	20	70,73	18,91	30	70
44,88	49,06	79	21	71,25	18,29	29	71
45,41	48,45	78	22	71,78	17,67	28	72
45,93	47,83	77	23	72,31	17,05	27	73
46,46	47,22	76	24	72,84	16,44	26	74
46,99	46,60	75	25	73,36	15,83	25	75
47,52	45,99	74	26	73,89	15,21	24	76
48,04	45,37	73	27	74,42	14,60	23	77
48,57	44,76	72	28	74,95	13,98	22	78
49,10	44,14	71	29	75,47	13,36	21	79
49,63	43,53	70	30	76,00	12,75	20	80
50,00	43,10	69,3	30,7	76,53	12,13	19	81
	(Vollei)			77,06	11,51	18	82
50,15	42,91	69	31	77,58	10,90	17	83
50,68	42,29	68	32	78,11	10,28	16	84
51,21	41,68	67	33	78,64	9,67	15	85
51,74	41,06	66	34	79,17	9,06	14	86
52,26	40,45	65	35	79,69	8,44	13	87
52,79	39,83	64	36	80,22	7,83	12	88
53,32	39,22	63	37	80,75	7,21	11	89
53,85	38,60	62	38	81,28	6,60	10	90
54,37	37,99	61	39	81,70	5,98	9	91
54,90	37,37	60	40	82,23	5,36	8	92
55,43	36,75	59	41	82,76	4,75	7	93
55,96	36,14	58	42	83,29	4,13	6	94
56,48	35,52	57	43	83,91	3,52	5	95
57,01	34,91	56	44	84,44	2,90	4	96
57,54	34,29	55	45	84,97	2,29	3	97
58,07	33,68	54	46	85,50	1,67	2	98
58,59	33,06	53	47	86,02	1,06	1	99
59,12	32,45	52	48	86,55	0,44	0	100
59,65	31,83	51	49				

Mehl laugt man mit Wasser aus. Das klare Filtrat wird mit Kalilauge versetzt und verascht. Die Asche wird gelöst und in einer besonderen Apparatur mit Chrom-Schwefelsäure unter Luftdurchleiten behandelt, so daß das Bromid zu Brom oxydiert wird. Das Brom wird in Kaliumjodidlösung aufgefangen und mittels 0,001 n-Thiosulfatlösung das in Freiheit gesetzte Jod titriert.

Neuere Methoden zur Beurteilung von Gerste und Malz teilt C. Enders[1]) mit. Zur Bestimmung der Keimfähigkeit der Gerste wird eine Methode empfohlen, die schon drei Tage nach der Ernte die wahre Keimfähigkeit anzeigt. Sie kann mit 100 Körnern in 1 Stde. ausgeführt werden. Das Verfahren beruht darauf, daß das Enzymsystem der Keimanlage der keimfähigen Körner Dinitrobenzol reduziert und sich mit Ammoniak rot färbt. Die Färbung ist ein Kennzeichen der keimfähigen Körner. Zur Bestimmung der Lösung des Malzes eignet sich die Messung der Mürbigkeit mit Hilfe eines neukonstruierten Härteprüfers, der gestattet, den zum Zerdrücken der Getreidekörner notwendigen Druck zu messen. Je höher der Druck ist, um so härter ist das Mahlgut und um so geringer ist die Mürbigkeit. Die Methode beansprucht 50 *g* Malz; sie ist in 2 Min. durchführbar.

R. Strohecker.

Wasseruntersuchung. Mit der mikrochemischen Bestimmung von Sauerstoff, Alkalität und Chlorid im Wasser hat sich T. Tomiyama[2]) befaßt. Die mikrovolumetrische Bestimmung der drei Bestandteile wird mittels Mikrobürette nach Rehberg durchgeführt, und zwar die Alkalitätsbestimmung in 5—10 *ccm* unter Farbvergleich mit Bromkresolgrün, die Chloridbestimmung nach Mohr in 1—10 *ccm*, die Sauerstoffbestimmung in einer 10 *ccm*-Flasche.

Eine neue Mikromethode für die Bestimmung der Sauerstoffaufnahme aus Permanganat beschreiben T. Tomiyama und H. Suetomi[3]). In einem 40 *ccm*-Becher kocht man 10 *ccm* Wasser mit 0,5 *ccm* 1,1 n-Natronlauge und 1 *ccm* 0,0015 n-Permanganatlösung unter Zusatz von Tonstückchen 10 Min. lang. Nach dem Abkühlen setzt man 0,2 *ccm* Kaliumjodidlösung sowie 0,2 *ccm* Schwefelsäure (1:3) zu und titriert mit 0,1 n-Thiosulfatlösung.

Eine neue Modifikation der Methode von Andrews zur jodometrischen Sulfatbestimmung in Wasser empfiehlt W. Skorecki[4]). Wässer mit über 8 *mg/l* Sauerstoffverbrauch werden durch Schütteln mit Aktivkohle von organischer Substanz befreit, indem man 120 *ccm* Wasser mit 1 *g* Kohle behandelt. In 100 *ccm* des klaren Filtrates werden dann die Sulfate bestimmt. Ist mehr als 1 *mg/l* Eisen vorhanden, so beseitigt man es vorher. Man kocht 100 *ccm* Wasser mit 5—10 *ccm* konz. Salzsäure und 20 *ccm* Bariumchloridlösung (a) 2 Min. lang, kühlt dann auf 20° ab und setzt 20 *ccm* Bichromatlösung (b) zu. Nach Zusatz von

[1]) Chem. Ztg. **62**, 397 (1938). — [2]) Bull. agric. chem. Soc. Japan **13**, 98 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 140 (1938). — [3]) Bull. agric. chem. Soc. Japan **13**, 99 (1917); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 140 (1938). — [4]) Arch. Chemji Farmacji **3**, 218 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 141 (1938).

1 Tropfen 10%iger Aluminiumchloridlösung neutralisiert man mit Ammoniak (10%ig), bis eine grünlichgelbe Farbe erscheint; Lackmus soll gerade blau werden. Man spült dann in einen 200 *ccm*-Meßkolben und füllt zur Marke auf. 100 *ccm* des klaren Filtrates werden in einem runden langhalsigen Kolben mit 50 *ccm* Salzsäure (10%ig) und 2 *g* Kaliumbicarbonat versetzt. Nach Ablauf der Reaktion gibt man 0,2—0,5 *g* Kaliumjodid zu, mischt und titriert nach 15 Min. mit Thiosulfat (c). Der Sulfatgehalt berechnet sich dann nach der Gleichung: SO_4'' *mg/l* = (a . m — p) . 10, in der a die Kubikzentimeter Thiosulfatlösung vom Faktor m, ausgedrückt in *mg* SO_4''/2 *ccm*, p den Bichromatüberschuß bedeutet, ausgedrückt in *mg* SO_4''. Die notwendigen Lösungen weisen folgende Zusammensetzung auf: a) 2,5449 *g* $BaCl_2 . 2 H_2O$ + 20 *ccm* konz. Salzsäure, aufgefüllt zu 2 *l* (1 *ccm* = 0,5 *mg* SO_4''); b) 2,7581 *g* bei 110° getrocknetes reinstes Kaliumbichromat, aufgefüllt auf 2 *l*, 1 *ccm* = 0,9 *mg* SO_4''; c) 3,876 *g* krystallisiertes Natriumthiosulfat werden in gekochtem Wasser gelöst und gegen eine Bichromatlösung (1,5323 *g* in 2 *l*) eingestellt.

Zur Standardisierung der Bestimmung der organischen Substanzen in Trink- und Abwässern macht A. J. J. van de Velde[1]) folgende Vorschläge: 1. Verwendung von 0,01 n-Permanganatlösung für Trinkwasser und 0,1 n-Permanganatlösung für Abwasser. 2. Wasserbad als Erhitzungsquelle während 35 Min., davon 5 Min. zum Anwärmen. 3. Verdünnen der Proben auf einen Gehalt an organischen Substanzen von 10 bzw. 100 *mg/l*, bezogen auf die Differenz zwischen Trockenrückstand und Glührückstand, mit über Permanganat destilliertem Wasser. 4. Zur Klärung sollen 200 *ccm* Wasser mit 100 *ccm* 0,1 n-Alaunlösung versetzt und mit 100 *ccm* 0,1 n-Kalilauge ausgeflockt werden. 5. Zur Konservierung sollen 2 *g* Natriumfluorid auf 1 *l* verwendet werden.

Zur Bestimmung von freiem Chlor in Trinkwasser empfiehlt J. Grant[2]) die Verwendung von 0,5 *ccm* einer 0,1%igen o-Toluidinlösung in 1%iger Salzsäure. Als Vergleichslösung verwendet der Verfasser 0,01 n-Kaliumbichromatlösung, entsprechend 0,001‰ Cl, 0,0025 n-Kaliumbichromatlösung, entsprechend 0,0005‰ Cl, 0,0005 n-Kaliumbichromatlösung, entsprechend 0,0001‰ Cl. Durch Kupfersulfatzusatz wird die Vergleichsfärbung verbessert.

K. W. Brown und P. A. Villaruz[3]) haben die Seifenmethode zur Bestimmung der Wasserhärte verbessert. Verwendet wird eine durch Kühlen und Filtrieren von kolloiden Bestandteilen befreite 70%ige alkoholische Seifenlösung, die man auf einen Verbrauch von 6,4 *ccm* für 4 *mg* Calciumcarbonat einstellt. Zunächst ermittelt man den Kalkendpunkt, kenntlich daran, daß der beim ruckweisen Bewegen der waagerecht gehaltenen Schüttelflasche entstehende Schaum $^1/_2$ Min. bestehen bleibt. Dann wird in üblicher Weise die Gesamthärte bestimmt und aus den erhaltenen Werten das Verhältnis Mg:Ca berechnet. Aus Kurven werden dann noch gewisse Korrektionsfaktoren entnommen.

[1]) Journ. Pharm. Belg. **19**, 919, 937 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 374 (1938). — [2]) Chemist-Analyst **26**, 59 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 569 (1938). — [3]) Journ. Americ. Water Works Assoc. **30**, 1021 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3967 (1938).

Gleichfalls mit der Bestimmung von Kalk und Magnesium durch Seifentitration haben sich E. L. Breazeale und R. A. Greene[1]) befaßt. Die Verfasser halten eine 50%ige alkoholische Seifenlösung für geeignet (1 *ccm* = 0,4 *mg* Ca). Auf 50 *ccm* zu untersuchender Flüssigkeit sollen nicht über 15 *ccm* Seifenlösung verbraucht werden. Solange das Verhältnis Mg:Ca unter 1:2 bleibt, ergibt getrennte Bestimmung befriedigende Werte. Bei größerem Verhältnis wird zu viel Calcium und zu wenig Magnesium gefunden, das gleiche gilt bei Kochsalzkonzentrationen über 500 *mg/l*. Die Verfasser sehen als Endpunkt der Titration den Punkt an, bei dem der Schaum in der waagerecht gehaltenen Flasche auf der ganzen Oberfläche 2 Min. bestehen bleibt.

P. Hamer und H. E. Evans[2]) haben die Magnesiabestimmung in Wasser durch Palmitat etwas abgeändert. Danach wird der Kalk direkt nach Ausfällung der Magnesia mittels kohlensäurefreier Lauge und Aluminat ermittelt. Aus einer Probe von 100 *ccm* entfernt man nach Zusatz von 0,1 n-Salzsäure durch Kochen die Kohlensäure, setzt dann 1 *ccm* 1%ige Phenolphthalein-Lösung und 0,1 n-Lauge bis zur Rotfärbung zu, hierauf noch weitere 6 *ccm* und nach 1 Min. langem Kochen noch 1 *ccm* 0,28%ige Natriumaluminatlösung. Man kühlt rasch ab, neutralisiert und titriert mit 0,1 n-Palmitatlösung.

L. Blanquet[3]) weist darauf hin, daß die Bestimmung der Leitfähigkeit in frisch gezogenen Proben von Quelltemperatur vor Bildung von Ausscheidungen vorgenommen werden soll. Der Temperaturkoeffizient entspricht im übrigen keiner linearen Funktion. Er muß also von Fall zu Fall ermittelt werden.

Ein vereinfachtes Verfahren für colorimetrische Untersuchungen von Meerwasser beschreiben P. P. Tully und N. M. Carter[4]). Es handelt sich dabei um die Bestimmung der Phosphate und Silicate, die mit der Trübungsmessung und mit der Messung der natürlichen Färbung des Wassers verbunden werden kann.

L. A. Kulski und G. M. Mitilino[5]) bestimmen das Katadynsilber im Wasser nach der nephelometrischen Methode: Zunächst werden zur Herstellung der Vergleichslösung 90 *ccm* des verwendeten, nicht behandelten Wassers mit 3 *ccm* etwa 1,3 n-Silbernitratlösung, Ammoniak und unmittelbar vor dem Colorimetrieren mit 3 *ccm* etwa 2 n-Schwefelsäure versetzt, wobei jedesmal gut durchgeschüttelt wird; dann wird auf 100 *ccm* aufgefüllt. Von dem zu untersuchenden, behandelten Wasser werden 90 *ccm* in der gleichen Weise wie die Vergleichslösung behandelt, nur daß man an Stelle von Silbernitratlösung destilliertes Wasser verwendet. Dann werden die möglichst gleichzeitig angesetzten Mischungen colorimetriert.

---

[1]) Journ. Americ. Water Works Assoc. **30**, 1040 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3967 (1938). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **56**, 441 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1460 (1938). — [3]) Journ. Pharm. Chim. [8] **37**, 49 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3586 (1938). — [4]) Journ. Conseil permanent int. Explorat. Mer. **13**, 58 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2005 (1938). — [5]) Mem. Inst. chem. Technol. Akad. Sci. (ukrain.) 1937 S. 43; durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2984 (1938).

M. P. Babkin[1]) weist darauf hin, daß man mittels der Pikratmethode auf colorimetrischem Weg noch 1 *mg* Phenol im Liter Wasser bei einer Genauigkeit von $\pm 20\%$ bestimmen kann.

J. C. Harral[2]) macht darauf aufmerksam, daß die colorimetrische Ammoniakbestimmung mit Hilfe von Neßlerreagens gestört wird, wenn größere Mengen freies Chlor vorliegen. Das Chlor zersetzt das Ammoniak, so daß die Prüfung auf Ammoniak negativ ausfällt. Versuche zeigten, daß erst Mengen über 5 *mg* freies Chlor im Liter störend einwirken. Bei hohen Chlorgehalten empfiehlt es sich deshalb, die Ammoniakprüfung erst nach Verdünnung auszuführen.

Th. v. Fellenberg[3]) konnte einen Zusammenhang zwischen Fluorgehalt des Trinkwassers und Kropf nicht eindeutig feststellen. Anläßlich dieser Untersuchungen teilt er eine Fluorbestimmung in Trinkwasser mit. 50 *ccm* Wasser werden in einer Platinschale unter Zusatz von 1 *ccm* n-Natriumcarbonatlösung zur Trockne gedampft. Man nimmt dann mit etwas destilliertem Wasser auf, gießt die Aufschwemmung in einen Claisenkolben (150 *ccm*), spült weiter mit Wasser nach, gibt dann 3 Tropfen konz. Schwefelsäure in die Schale und spült wieder nach. Im ganzen sollen 10 *ccm* Wasser verwendet werden. Man fügt dann einige Milligramm Silbersulfat zu und läßt unter Umschwenken der Wand entlang 6 *ccm* konz. Schwefelsäure zulaufen. Darauf setzt man 2 Tropfen Zuckerkohleaufschwemmung (2 *g* Saccharose + 0,5 *g* Natriumcarbonat werden mit etwas Wasser eingekocht; der Rückstand wird im Muffelofen bei heller Rotglut verkohlt, die Kohle ausgelaugt und schließlich mit Wasser auf 50 *ccm* verrieben) zu, gibt 3—4 Siedecapillaren in den Kolben, verschließt mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, durch dessen eine Bohrung ein Thermometer, durch dessen andere Bohrung ein unten auf 1 *mm* ausgezogenes Glasrohr ragt, das oben mit einem 5 *ccm*-Tropftrichter verbunden ist, unten ebenso wie das Thermometer auf den Boden reicht. Glasrohr und Trichter müssen mit Wasser gefüllt sein. Man destilliert nunmehr und fängt drei Fraktionen von je 10 *ccm* auf, was etwa 8 Min. erfordert. Die Temperatur steigt anfänglich auf 125°; sobald 126° erreicht werden, läßt man schnell Wasser zulaufen, so daß die Temperatur auf 124° sinkt, und fährt dann mit der Regulierung der Temperatur so fort. Die drei Fraktionen werden in Reagensgläser gebracht; in ein viertes Glas (Vergleichslösung) gibt man 10 *ccm* destilliertes Wasser. In alle vier Gläser gibt man 1 *ccm* Alizarinreagens [1,4 *ccm* 0,01 n-Thoriumnitratlösung, 15 *ccm* 0,25 n-Salzsäure, 5 *ccm* einer Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium (0,05 *g* zu 100 *ccm*), aufgefüllt zu 100 *ccm*] und titriert nunmehr, mit der dritten Fraktion beginnend, mit 0,01 n-Thoriumnitratlösung unter Verwendung einer Mikrobürette, bis der rötliche Ton der Vergleichslösung erreicht ist. Außer dem Hauptversuch wird mit 10 *ccm* destilliertem Wasser ein Blindversuch angesetzt. Er ist im Hauptversuch von jeder Fraktion abzuziehen. Die Fluorgehalte der einzelnen Fraktionen ergeben sich aus einer im Original zusammengestellten Tabelle.

[1]) Laboratoriumspraxis (russ.) 1937, S. 22; durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 740 (1938). — [2]) Analyst **63**, 597 (1938). — [3]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **29**, 276 (1938).

Berechnungsbeispiel:

Fraktionen	1	2	3
ccm 0,01 n-Th $(NO_3)_4$-Lösung	0,090	0,048	0,025
entsprechend γ F	6,05	3,03	1,49
abzüglich Blindversuch von 0,4	5,65	2,63	1,09

Summe: 9,37

Korrektur für zurückgebliebenes Fluor in Höhe von 6%:
$9{,}37 \times 1{,}06 = 9{,}93\ \gamma$ in 50 *ccm* Wasser $= 0{,}199$ *mg* F im Liter.

Anläßlich der Untersuchungen über das Jodniveau von Blumenstein im Kanton Bern kommt Th. v. Fellenberg[1]) zu dem Schluß, daß ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Jodgehalt der Nahrung einerseits und dem Auftreten von Kropf und Kretinismus andererseit sich in der genannten Gemeinde nicht nachweisen läßt. Möglicherweise spielt die hygienische Beschaffenheit des Trinkwassers in dieser Hinsicht eine gewisse Rolle. Der Verfasser beschreibt eingehend die bei den einzelnen Lebensmitteln angewendete Jodbestimmungsmethode. Da die Beschreibung sehr ausführlich ist, wird die Methodik zweckmäßig im Original verfolgt.

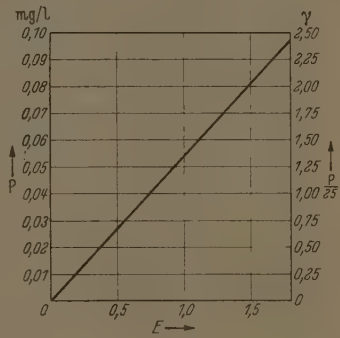

Abb. 1.
Eichkurve für die Extinktionskoeffizienten mit den zugehörigen Phosphatkonzentrationen bei 20° unter Verwendung der 25 *cm*-Mikroabsorptionsrohre und des Filters S 61.

Zur Vervollkommnung der hydrochemischen Analyse teilt W. Ohle[2]) eine Phosphat- und eine Gesamtphosphorbestimmung mit. 1. Phosphatbestimmung: In zwei 50 *ccm*-Erlenmeyerkolben gibt man je 25 *ccm* Wasser und 0,25 *ccm* Molybdat-Schwefelsäure (10%ige Ammoniummolybdatlösung und 50%ige Schwefelsäure, im Verhältnis 1:3 gemischt). Bei Gegenwart von mehr als 0,05 *mg* Eisen im Liter werden vorher 0,5 *ccm* 0,01%ige Kaliumcyanidlösung zugesetzt. Zu dem Inhalt des einen Kölbchens setzt man dann 0,030 *ccm* Zinnchlorürlösung (1 g Zinn II-chlorid $SnCl_2 . 2\ H_2O + 10$ *ccm* 25%ige Salzsäure + 1 Stückchen Zinn + 40 *ccm* destilliertes Wasser; mit Paraffin überschichten). Nach 10 Min. wird die gebildete Phosphormolybdänblaufärbung bei Filter S 61 im Photometer gemessen. Mit Hilfe der Eichkurve (Abb. 1) ist der dem Extinktionskoeffizient entsprechende Phosphat- bzw. Phosphorgehalt direkt ablesbar.

Für die Gesamtphosphorbestimmung gibt der Verfasser folgende *Arbeitsvorschrift:* In einem 50 *ccm*-Kjeldahlkolben versetzt man 10 *ccm* Wasser oder eine abgewogene Menge Plankton, Gewässersediment, Boden oder Pflanzenteile mit 0,4 *ccm* konz. Schwefelsäure. Böden, Sediment

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **29**, 290 (1938). — [2]) Angew. Chem. **51**, 906 (1938).

Universität Innsbruck Zoologisches Institut

usw. werden bei 105° getrocknet und dann pulverisiert. Das Wasser wird zunächst verdunstet, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen. Nach dem Abkühlen auf 40° gibt man tropfenweise reinstes Perhydrol zu und mineralisiert in der üblichen Weise. Sobald die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt ist, wird mit 2,5%igem Ammoniak gegen 2 Tropfen p-Nitrophenol-Lösung (0,5‰ig) bis zur schwachen Gelbfärbung titriert. Man versetzt dann mit 2 *ccm* n-Schwefelsäure, bringt in einen 50 *ccm*-Meßkolben und füllt mit destilliertem Wasser zur Marke auf. Hiernach wird zentrifugiert. 2,0 *ccm* der überstehenden klaren Flüssigkeit werden in einem 50 *ccm*-Meßkolben mit 40 *ccm* Wasser verdünnt. Bei Eisengehalten über 0,05 *mg/l* wird 1 *ccm* 0,01%ige Kaliumcyanidlösung zugesetzt. Das störende Arsen wird, falls vorhanden, durch 0,5 *ccm* 4%ige Thioharnstofflösung reduziert. Schließlich bringt man wie oben die Reagenzien zur Phosphatbestimmung hinzu, füllt auf und mißt im Photometer.

R. E. Larson[1]) bemerkt zur Chlorbestimmung in Wasser, daß Zusatz von Phosphorsäure bei der Bereitung des o-Tolidinreagenses nur Störungen durch Eisen verhindert. Im übrigen weist der Verfasser darauf hin, daß die mit p-Amino-dimethylanilin in Gegenwart von Phosphorsäure erhaltene Färbung bei Chlormengen über 0,7 *mg/l* leicht verblaßt. Bei Gegenwart von Chloramin erscheint die Färbung erst nach 15—30 Min.

Einen Beitrag zur Sauerstoffbestimmung in Wasser hat V. Beneš[2]) geliefert. Es wird eine einfache Apparatur beschrieben, die aus einem 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit Gummistopfen besteht. Durch den Gummistopfen wird ein Tropftrichter und ein zweimal gebogenes Rohr eingelassen. Der Kolben wird mit Wasser gefüllt. Dann fügt man durch den Tropftrichter die Reagenzien nach L. W. Winkler[3]) zu.

Zur Bestimmung flüchtiger organischer Säuren in Wasser und Abwasser bei Gegenwart von Nitrit und Phenol empfehlen E. Nolte und H.-J. Bandt[4]), die Belüftungszeit zur sicheren Beseitigung der Kohlensäure auf 30 Min. zu erhöhen. Nitrite müssen vorher durch 10 Min. lange Behandlung mit einem Harnstoffüberschuß bei 50° beseitigt werden. Acidlösung ist hierzu nicht geeignet.

Die Bestimmung von Nitraten im Wasser bei Gegenwart von Nitriten behandelt eine Arbeit von G. Gad[5]). Der Verfasser weist darauf hin, daß Harnstoff und ähnliche Reagenzien, die man zur Beseitigung von Nitriten vor der Nitratbestimmung zusetzt, die Brucinfärbung schwächen. Es werden Arbeitsvorschriften zur Vermeidung von Überschüssen an den genannten Reagenzien gegeben. Acid wird durch Eindampfen, p-Nitranilin durch Alkalisieren und Ausschütteln mit Tierkohle entfernt.

---

[1]) Journ. Americ. Water Works Assoc. **29**, 1775 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1634 (1938). — [2]) Plyn a Voda **18**, 22 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3093 (1938). — [3]) Diese Ztschrft. **53**, 665 (1914). — [4]) Gesundheitsing. **61**, 79 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3249 (1938). — [5]) Gas- u. Wasserfach **81**, 6 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3372 (1938).

Die Bestimmung von Phosphaten in natürlichen Wässern nimmt D. M. Taylor[1]) in der Weise vor, daß er eine 0,01 *mg* Phosphat entsprechende Wassermenge auf 50 *ccm* einengt und das Filtrat nach Zusatz von 1 *ccm* Molybdatlösung und 2 Tropfen Zinnchlorürlösung colorimetriert. Zur Bestimmung des Gesamtphosphors schließt man eine unter Zusatz von Salzsäure und Salpetersäure eingeengte Wassermenge mit 2 *ccm* 3,6 n-Schwefelsäure, 0,5 *ccm* konz. Salpetersäure und 3 *ccm* konz. Salzsäure bei 165—180° auf. Man verdünnt dann auf 250 *ccm*, bestimmt in einem aliquoten Teil die erforderliche Menge 0,1 n-Natronlauge gegen Phenolphthalein und colorimetriert einen weiteren, mit der ermittelten Natronlaugemenge neutralisierten Anteil.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Cyaniden in Wasser verfahren R. A. Greene und E. L. Breazeale[2]) in folgender Weise: Qualitativ weist man Cyanide mit der Jodsilberprobe nach D. L. Fox[3]) nach, mit der noch 0,5 *mg* Kaliumcyanid in 250 *ccm* Wasser erfaßt werden. Zur quantitativen Bestimmung setzt man zu 100 *ccm* Wasser 8 *ccm* 6 n-Ammoniaklösung und 2 *ccm* 5%ige Kaliumjodidlösung. Dann titriert man unter Verwendung einer Mikrobürette mit 0,02 n-Silbernitratlösung auf eine bleibende, auf schwarzem Hintergrund gut erkennbare Trübung. Ausfallende Kalksalze kann man abfiltrieren.

L. Urbányi[4]) empfiehlt zur Bestimmung des Gehaltes von Trink- und Naturwässern an gelöster Kieselsäure folgendes Verfahren: *Reagenzien:* 1. 25%ige, unter Verwendung von Ammoniak hergestellte Ammoniummolybdatlösung. 2. n-Salzsäure. 3. Frisch bereitete 2,5%ige Hydrochinonlösung, die 10 *ccm* konz. Schwefelsäure im Liter enthält. 4. 20%ige Sulfitlösung aus gleichen Teilen Sulfit und Bisulfit. 5. Standard-Siliciumdioxydlösung, aus wasserfreiem Natriumsilicat (Na_2SiO_3) bereitet. *Ausführung:* Zu je 50 *ccm* der Standardlösung und der zu prüfenden Lösung werden in 100 *ccm*-Kölbchen die obigen Reagenzien (1—4) in der genannten Reihenfolge in Mengen von 2, 5, 1 und 2 *ccm* zugesetzt, wobei nach jedem Zusatz umgeschüttelt wird. Dann füllt man zur Marke auf und colorimetriert nach 10—18 Stdn. In Anwesenheit von sehr geringen Kieselsäuremengen erhitzt man vor dem Auffüllen 5 Min. auf dem Wasserbad.

Den Nachweis und die colorimetrische Bestimmung von Aluminium in Wasser in Gegenwart von Fluoriden nehmen G. Gad und Käte Naumann[5]) wie folgt vor: 50 *ccm* Wasser werden mit 3 Tropfen 10%iger Kaliumcyanidlösung nach 5 Min. mit 0,3 *ccm* 0,1%iger Hämatoxylinlösung und 1 *ccm* 20%iger Ammoniumcarbonatlösung behandelt. Nach 5 Min. vergleicht man die entstandene Farbe mit den aus 0,05 bis 0,2 *mg* Aluminium in gleicher Weise hergestellten Färbungen der Vergleichslösungen.

[1]) Journ. Americ. Water Works Assoc. **29**, 1983 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3509 (1938). — [2]) Journ. Americ. Water Works Assoc. **29**, 1971 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3510 (1938). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **102**, 53 (1935). — [4]) Mezögazdasági-Kutatások **10**, 229 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3510 (1938). — [5]) Gas- u. Wasserfach **81**, 164 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3813 (1938).

G. Gad und Käte Naumann[1]) nehmen die colorimetrische Fluorbestimmung in Wasser folgendermaßen vor: 100 *ccm* Wasser werden mit 12 *ccm* saurer Zirkonnitratlösung (1,7 *ccm* 0,87%ige Zirkonnitratlösung + 50 *ccm* n-Schwefelsäure und 50 *ccm* n-Salzsäure) sowie 1,0 *ccm* einer 0,033%igen Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium versetzt. Nach 4 Stdn. colorimetriert man mit in gleicher Weise behandelten Vergleichslösungen. Will man Hämatoxylin verwenden, das einen säurebeständigen, stärker gefärbten Farblack liefert, so setzt man zu 50 *ccm* Wasser 6 *ccm* saure Zirkonnitratlösung in der obigen Weise, weiterhin dann 1,0 *ccm* einer mehrere Tage alten Lösung von 0,020 *g* Hämatoxylin in 100 *ccm* Wasser. Nach 4 Stdn. wird mit den in gleicher Weise behandelten Vergleichslösungen colorimetriert. Die Empfindlichkeit beträgt 0,1 *mg/l* Fluor. R. Strohecker.

Untersuchungsmethoden für verschiedene Lebensmittel. Eine oxydimetrische Methode zur Bestimmung des Kaloriengehaltes von Speisen und Nahrungsmitteln schlägt D. I. Naiduss[2]) vor. Das Verfahren beruht auf der Bestimmung der zur Oxydation notwendigen Sauerstoffmenge. Durch Multiplikation mit bestimmten Faktoren erhält man dann die Kalorienmenge. Die Faktoren betragen für Kohlenhydrate 3,52, für Proteine 3,14, für Fette 3,28. Nachstehend die *Arbeitsvorschrift:* 2 *g* Substanz (bei nicht homogenem Material 10 *g*) werden mit 25 *ccm* 20%iger Kalilauge 10—15 Min. gekocht, dann wird auf 100 bzw. 500 *ccm* Gesamtvolumen mit Wasser verdünnt. 10 *ccm* der Mischung versetzt man mit Kaliumpermanganatlösung und Schwefelsäure, kocht 10 Min. und kühlt auf 70°. Nunmehr setzt man 50 *ccm* Kaliumoxalatlösung zu und titriert mit Permanganat.

Über Laboratoriumsmethoden zur Bestimmung der Genießbarkeit von Gemüsespeisen berichten W. W. Kiesewetter und S. L. Dikanskaja[3]). Die Verfasser halten zu diesem Zweck den Neßler-Wert und die Titrationsacidität für geeignet. Neßler-Werte unter 1,0 deuten bei gekochten Kartoffeln auf genußfähige, Werte über 1,5 auf genußuntaugliche Erzeugnisse hin. Sauer gewordene Kartoffelspeisen besitzen eine Acidität von 2—4,8°. Für Gerichte aus Möhren und weißen Rüben kann man die Titrationswerte und die p_H-Werte heranziehen. Bei frischen Erzeugnissen beträgt der Titrationswert 1,2 bis 2,0°, der p_H-Wert 5,2—5,8, bei sauren Erzeugnissen entsprechend 2,6 bis 3,2° bzw. 4,6—4,9°.

Eine Schnellbestimmung von Kochsalz in Nahrungsmitteln nimmt J. Schapiro[4]) in folgender Weise vor: 2 *g* der gemahlenen Probe werden mit Sand verrieben und in einem Kolben mit 60—70 *ccm* Wasser unter öfterem Umschütteln 40 Min. behandelt. Nach dem Auffüllen auf 100 *ccm* werden 25 *ccm* Filtrat mit 2 *ccm* Salpeter-

[1]) Gas- u. Wasserfach **81**, 183 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4091 (1938). — [2]) Problems Nutrit. (russ.) **5**, 117 (1936); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4246 (1938). — [3]) Problems Nutrit. (russ.) **6**, 105 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4550 (1938). — [4]) Problems Nutrit. (russ.) **5**, 113 (1936); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1687 (1938).

säure (1:1), 2—3 Tropfen gesättigter Eisenalaunlösung und 20 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung versetzt. Nach 3 Min. titriert man mit Rhodanammonium zurück.

Zur Kochsalzbestimmung in Nahrungsmitteln schlagen R. Meurice und J. Cartiaux[1]) folgende Methode vor: 5 *g* Substanz werden in einem 500 *ccm*-Kolben mit 400 *ccm* Wasser ½ Stde. lang geschüttelt; dann wird aufgefüllt. 50—100 *ccm* des Filtrats werden mit 5 *ccm* Perhydrol 1 Stde. lang schwach gekocht; darauf erhitzt man ¼ Stde. zur Vertreibung des Sauerstoffs stärker, wobei man das verdunstende Wasser ersetzt. Man säuert jetzt mit Salpetersäure an, füllt zu einem bestimmten Volumen auf und bestimmt in einem aliquoten Teil das Chlor nach J. Volhard.

Zur Bestimmung von Vitamin C empfiehlt E. F. Posorski[2]) folgende Methode: 10—20 *g* Substanz werden nach dem Zerreiben mit 10 *ccm* 2%iger Schwefelsäure in einem 50—100 *ccm*-Meßkolben durchgeschüttelt. Man zentrifugiert dann 10 Min. bei 3000 Umdrehungen. Zu 15 *ccm* der klaren Flüssigkeit gibt man 5 *ccm* 20%ige Quecksilberacetatlösung, 2 *ccm* 10%ige Natriumsulfitlösung und 3 *ccm* 10%ige Schwefelsäure. Dann zentrifugiert man wieder zur Abscheidung der Proteine. Zur Entfernung der schwefligen Säure leitet man durch die klare Flüssigkeit Kohlendioxyd, das durch Sodalösung und Glaswolle gereinigt wird, bis schweflige Säure mittels der Nitroprussidnatriumreaktion nicht mehr nachweisbar ist. 1—2 *ccm* Auszug werden mit einer 0,001 n-Dichlorphenol-indophenol-Lösung titriert, bis die Rosafärbung nicht mehr verschwindet.

Eine chemische Methode zur Bestimmung von Flavin in Lebensmitteln beschreibt G. N. Murthy[3]). Eine nicht mehr als 200 γ Flavin entsprechende Menge Substanz wird mit einer Mischung von 10 *ccm* Methanol und 40 *ccm* verdünnter Salzsäure fein zerteilt; die Lösung soll für Salzsäure 0,1 n sein. Dann bebrütet man 48 Stdn. bei 37° unter gelegentlichem Umschütteln und zentrifugiert. Der Rückstand wird bis zur Farblosigkeit der Auszüge mit Methanol gewaschen und jeweils zentrifugiert. Das Methanol wird bei Lichtabschluß unter vermindertem Druck abdestilliert. Die rückständige Lösung (40 *ccm*) wird zur Beseitigung einer Trübung zentrifugiert, dann mit 3 *g* Fullererde und 3 *ccm* konz. Salzsäure 1 Stde. geschüttelt und abermals zentrifugiert. Der Rückstand wird wieder wie oben mit Methanol behandelt. Unter vermindertem Druck engt man auf 2 *ccm* ein, bringt in ein kleines Zentrifugenglas unter Nachspülen mit 2 *ccm* Methanol. Man zentrifugiert wieder, bringt auf den p_H-Wert 7,0, zentrifugiert wieder und vergleicht die fluorescierende Farbe mit Flavinlösungen von bekanntem Gehalt.

Einen Beitrag zum Studium der Multirotation von Honigen hat S. Mihaéloff[4]) geliefert. Der Verfasser hat verschiedene

[1]) Bull. Inst. agronom. et Stat. Rech. Gembloux **4**, 175 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4549 (1938). — [2]) Konserven-, Obst- u. Gemüse-Ind. **3**, 33 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1686 (1938). — [3]) Indian Journ. med. Res. **24**, 1083 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1686 (1938). — [4]) Ann. Chim. anal. appl. **20**, 145 (1938).

Verfahren zur Beseitigung der Multirotation nachgeprüft und dabei folgendes festgestellt: 5 Min. langes Aufkochen beseitigt die Multirotation nicht restlos. Zusatz von Ammoniak und Soda wirkt zwar besser als das Aufkochen, aber immer noch nicht ausreichend. Der als Klärmittel verwendete Bleiessig scheint im Vergleich mit Kieselgur die Multirotation schneller zu beseitigen. Am sichersten beseitigt 24 Stdn. langes Stehen die Multirotation. Nur einige rechtsdrehende Tannenhonige machen hierbei eine Ausnahme; bei ihnen dauert die Beseitigung der Multirotation mehrere Tage.

A. D. Rich und J. J. Vollertsen[1]) haben sich mit der polarimetrischen Zuckerbestimmung in Eingemachtem (curing pickles und drycuring pickles) befaßt. Die Verfasser haben eine Reihe von Korrektionen ausgearbeitet, die die durch Kochsalz, Nitrit, Nitrat, Invertzucker bedingten Abweichungen aufheben sollen. Die durch eine große Korrektionstabelle ausgestattete Arbeit wird zweckmäßig im Original nachgelesen.

Gh. Ghimicescu und G. Kotsis[2]) haben die Reaktion von G. A. Björklund nachgeprüft. Sie empfehlen, die Beobachtung nach 7 und nicht nach 15 Min. vorzunehmen.

Untersuchungen über Hitzeresistenz der Sporen von Fäulniserregern zur Bestimmung der Sterilisierungsverfahren von eingemachten Früchten haben C. T. Townsend, J. A. Esty und F. C. Baselt[3]) angestellt. Die Hitzeresistenz ist abhängig von der Anzahl der Minuten, die zur Zerstörung des Organismus bei 121,1° notwendig sind, und von der Temperatur-Todeszeitkurve.

R. Dubrisay[4]) weist darauf hin, daß die auf der Messung der Grenzflächenspannung von zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten beruhende Methode durch Anwendung bestimmter Basen (Sapamin) von M. Hartmann und H. Kägi[5]) erweitert worden ist. Besonders hervorzuheben ist ihre Anwendung bei der Bestimmung der Acidität von Wein, bei der Charakterisierung von ungefälschten Olivenölen und beim Nachweis von altem Ricinusöl.

Zur Bestimmung des Eigehaltes in Vanille-Eis empfehlen J. Gascon und E. R. Scheggia[6]) die Ermittlung des Cholesteringehaltes nach Liebermann-Burchardt.

Die Trockensubstanz in Speiseeis wird nach K. M. Renner[7]) in folgender Weise bestimmt: 1,5 *g* Speiseeis werden nach Zusatz von 1 *ccm* destilliertem Wasser in einem gewogenen Röhrchen im Vakuum 20 Min. auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. Nach dem Abkühlen wird zurückgewogen. Die so erhaltenen Trockensubstanzwerte liegen

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 240 (1938). — [2]) Ann. sci. Univ. Jassy Sect. I **24**, 91 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 447 (1938). — [3]) Food res. **3**, 323 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3871 (1938). — [4]) Angew. Chem. **51**, 766 (1938). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **101**, 368 (1935). — [6]) Rev. farmaceutica **79**, 432 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2043 (1938). — [7]) Cold Storage Produce Rev. **41**, 166 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2667 (1938).

etwa 0,25% über den Werten, die nach dem Verfahren von Mojonnier erhalten werden. Dampft man über freier Flamme ein, so liegen die Werte ungefähr 0,15% niedriger.

E. S. Miller[1]) hat die photoelektrische Spektrophotometrie auf die quantitativen Analysen von Carotin- und Chlorophyllpigmenten in ternären und quaternären Systemen angewendet. Die Methode ist sehr wohl geeignet, falls jede Komponente in genügender Menge (d. h. mindestens 10% des Gesamtpigmentgehaltes) vorliegt.

Eine Prüfung auf Trikresolphosphat (tricresyl-phosphat), das als Verunreinigung eines Speiseöles zu einer Vergiftung geführt hatte, beschreibt C. A. Mitchell[2]): 5 Tropfen Öl werden mit 10 Tropfen Alkohol und 0,1—0,2 *g* Kaliumhydroxyd erhitzt, bis das Alkali gelöst und das Öl verseift ist. Nach Zusatz von 5 *ccm* Wasser soll eine klare Lösung vorliegen. Man setzt dann eine schwache Lösung von diazotiertem p-Nitranilin[3]) zu, wobei zu beachten ist, daß die Lösung schwach alkalisch bleibt. Bei Anwesenheit von Trikresolphosphat wird die Flüssigkeit rot infolge Bildung eines Azofarbstoffes. Noch 0,01% Trikresolphosphat ist nachweisbar.

Zur Bestimmung von Zinn in Nahrungsmitteln empfehlen A. G. Bossin und S. E. Spektor[4]) folgende Methode. *Arbeitsvorschrift:* 15—20 *g* Substanz werden nach Zugabe eines Gemisches aus 50 Teilen Manganacetat, 25 Teilen Kupferacetat, 15 Teilen Ammoniumchlorid, 10 Teilen Kochsalz zunächst getrocknet und bei 450—480° geglüht. Der Glührückstand wird in 50 *ccm* 25%iger Salzsäure gelöst, mit Wasser auf 300 *ccm* verdünnt und zur Reduktion des Zinns mit einem Aluminiumstreifen versetzt. Etwa ausfallendes Zinn wird durch Erwärmen wiederum gelöst. Nachdem alles Aluminium gelöst ist, setzt man 1 *ccm* Stärkelösung und 1 *ccm* 10%ige Kaliumjodidlösung zu und titriert mittels 0,02 n-Kaliumbichromatlösung bis zur schwachen Blaufärbung.

R. Strohecker.

Untersuchung von Schokolade. F. Hoek[5]) hat sich mit der Bestimmung von Saccharose und Lactose in Schokoladen befaßt. Der Verfasser empfiehlt als Korrektionsfaktor für das Fett (F) und das sonstige Unlösliche (J = Kakao + Milcheiweiß) den Korrektionsfaktor (1—0,00102 F—0,00080 J), der dieselben Ergebnisse liefert wie die Korrektionstabelle von H. Fincke.

Mit dem Verfahren von F. Auerbach und G. Borries[6]) zur Bestimmung von Saccharose und Lactose in Schokoladen beschäftigen sich W. B. Walker und J. L. Wild[7]). Nach dieser Methode

[1]) Cereal Chemistry **15**, 310 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2363 (1938). — [2]) Analyst **63**, 813 (1938). — [3]) Etwas p-Nitranilin wird mit 10 *ccm* kaltem Wasser geschüttelt. Die filtrierte, klargelbe Lösung wird mit einem Tropfen Essigsäure angesäuert und so lange mit 5%iger Natriumnitritlösung versetzt, bis die Lösung farblos ist. — [4]) Problems Nutrit. (russ.) **7**, 87 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2043 (1938). — [5]) Chem. Weekbl. **35**, 95 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3407 (1938). — [6]) Vgl. diese Ztschrft. **75**, 309 (1928). — [7]) Bull. off. Office int. Cacao Chocolat **8**, 91 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3853 (1938).

wird Lactose mittels Kaliumferrocyanids, der Gesamtzucker jodometrisch bestimmt. Das Verfahren liefert für Lactose hohe, für Saccharose weniger hohe Werte. Die Verfasser halten das Verfahren für Milchschokolade geeignet, dagegen ist bei gewöhnlicher Schokolade der polarimetrischen Methode der Vorzug zu geben. R. Strohecker.

Zur Bestimmung von Phenothiazin in Spritzrückständen auf Äpfeln empfehlen C. W. Eddy und F. De Eds[1]) folgendes Verfahren, das auf der Überführung des Phenothiazins in 3,9-Dioxyphenazothioniumbromid beruht: In sechs Erlenmeyerkolben gibt man 0,1, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 und 2,5 *ccm* einer alkoholischen 0,1%igen Phenothiazinlösung und füllt mit Alkohol auf 10 *ccm* auf. Dann setzt man 2 *ccm* gesättigtes Bromwasser zu und läßt 5 Min. stehen. Man erhitzt hierauf soeben zum Kochen, kühlt ab, setzt 10 *ccm* Chloroform zu und bringt mit Alkohol auf 25 *ccm*. Man erhält so die Vergleichsskala. Die zu untersuchende Lösung wird in entsprechender Weise behandelt. Die Spritzrückstände werden von den Äpfeln durch Behandeln mit Alkohol entfernt. Bei gespritzten Äpfeln variierte die Phenothiazinmenge zwischen 4,5 und 8,2 γ je Quadratzentimeter Oberfläche. R. Strohecker.

Mit der photometrischen Bestimmung von Vanillin in Vanilleauszügen haben sich T. C. Daniels, B. Emery und Dorothy Prather[2]) befaßt. Empfohlen wird folgende Methode: 10 *ccm* Vanilleauszug werden in einem 50 *ccm*-Meßkolben mit 25 *ccm* Wasser und 5 *ccm* 8%iger Bleiacetatlösung versetzt und auf die Marke aufgefüllt. Nach Filtration durch ein trockenes Filter werden 5 *ccm* des klaren Filtrats in einem 50 *ccm*-Meßkolben mit 25 *ccm* 0,167 n-Salzsäure versetzt. Nach dem Umschütteln gibt man 3 *ccm* einer 0,5%igen o-Jodoxy-Ammoniumbenzoatlösung zu und füllt mit 0,167 n-Salzsäure zur Marke auf. Man schüttelt um und läßt 15 Min. stehen. Inzwischen bereitet man eine Vergleichslösung in derselben Weise, nur ohne Reagenszusatz. Dann mißt man in einer 5 *mm*-Küvette gegen die Vergleichslösung im Stufenphotometer bei Filter S 43. Aus der Lichtdurchlässigkeit bzw. dem Extinktionskoeffizienten liest man aus der Kurve (Abb. 2) den Vanillingehalt ab. R. Strohecker.

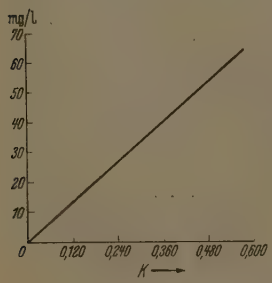

Abb. 2.

Vanillineichkurve bei Filter S 43, Schichtdicke 5 *mm*, pH-Wert = 0,87, Zeit 15 Minuten. K = Extinktionskoeffizient.

Über die Zusammensetzung einer Probe Ziegeltee berichtet L. Schuler[3]). Es wurden folgende Daten gefunden:

---

[1]) Food Research **2**, 305 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1488 (1938). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 320 (1938). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **75**, 572 (1938).

Wasser .	9,89%	Asche	7,38%	Wasserlösliche	
Coffein .	2,19%	Gerbstoffe	8,47%	Asche . .	2,75%
Fett . .	0,69%	Ätherisches Öl .	0,09%	Sand	2,27%
Rohfaser	16,48%	Wäßriger Extrakt	32,9 %	Alkalität der Asche . . .	62,9 *ccm*.

Danach liegen die Werte innerhalb der Grenzen, die für gewöhnlichen schwarzen Tee gefunden worden sind. Der schlechte Ruf des Ziegeltees ist nicht in allen Fällen gerechtfertigt; es gibt z. B. in Rußland auch Ziegeltee, der aus besseren Sorten hergestellt wird. R. Strohecker.

Luftuntersuchung. Nach N. P. Komar und W. P. Majewskaja[1]) hat sich für die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes in der Luft die Methode von J. Petersen[2]) bewährt. Das Verfahren ist anwendbar für Schwefelkohlenstoff-Konzentrationen von 0,21—9,28 *mg* in 20 *ccm* Lösung und von 0,417—11,52 *mg* Schwefelkohlenstoff in 7 *l* Luft. Zur Bestimmung gibt man in die die Luft enthaltende Vorrichtung alkoholische 5%ige Kalilauge und oxydiert am nächsten Tage mit Kalilauge und Wasserstoffsuperoxyd. Die gebildete Schwefelsäure wird bestimmt.

Nach N. P. Komar, P. J. Ljubimow und W. A. Minakow[3]) bestimmt man die Nitroglycerindämpfe in der Luft in der Weise, daß man die in einem Rundkolben abgesperrte Luft mit 25 *ccm* alkoholischer Kalilauge (5 *ccm* 15%ige Kalilauge + Alkohol zu 100 *ccm*) über Nacht stehen läßt. 20 *ccm* der Lösung werden eingedampft, mit Wasser aufgenommen und nach Zusatz von 10 *ccm* 10%iger Weinsäure und 10 *ccm* Reagens nach Grieß[4]) auf 100 *ccm* aufgefüllt. Man colorimetriert nach 1 Stde. gegen eine Lösung, die 0,45 γ Natriumnitrit im Kubikzentimeter enthält. Bei 20 *ccm* alkoholischer Nitroglycerinlösung mit 0,05—10 *mg* Nitroglycerin entspricht 1 Mol Nitroglycerin 1,662 Mol Nitrit, wenn die Verseifung 1½ Stdn. dauert, und 1,932 Mol Nitrit bei einer Verseifungsdauer von 18—20 Stdn.

Mit der Bestimmung von Alkohol- und Ätherdämpfen in der Luft haben sich N. P. Komar, N. A. Ssergunin und P. B. Fainberg[5]) befaßt. Sie haben die Methode von E. v. Somogyi[6]) nachgeprüft.

Eine erschöpfende Zusammenstellung der Kohlenoxydbestimmungsverfahren, insonderheit in Luft, bringt Fr. Spausta[7]). Einzelheiten werden zweckmäßig im Original verfolgt.

S. M. Tschumanow und M. B. Axelrod[8]) haben Versuche angestellt zur vereinfachten colorimetrischen Bestimmung von schwefliger Säure in der Luft. Bis zu 0,02 *mg* SO_2 im Liter lassen

---

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 433 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3572 (1936). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **42**, 406 (1903). — [3]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 429 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3572 (1936). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **18**, 597 (1879). — [5]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 424 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3572 (1936). — [6]) Vgl. diese Ztschrft. **73**, 368 (1928). — [7]) Chem. Apparatur **25**, 137, 155, 177 (1938). — [8]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **11**, 720 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2797 (1938).

sich unter Umständen durch Reduktion von EisenIII-salzen in Gegenwart von einer stark verdünnten Natriumferrocyanid-Lösung als Farbindikator durch eine Blaufärbung erfassen. R. Strohecker.

Stärkebestimmung. Vergleichende Untersuchungen über Stärkebestimmung haben M. V. Ionescu und H. Slusanschi[1]) angestellt. Geprüft wurden 1. die Methode von O. Reinke in der Ausführung von J. König und W. Sutthoff[2]) mit Filtration der Mischung in der Kälte, 2. die gleiche Methode mit Filtration in der Hitze, 3. die Methode von Liebermann-Lintner-König-Sutthoff, die auf der Verzuckerung der Stärke mittels 2%iger Salzsäure beruht, 4. die Methode von Reinke-König-Sutthoff mit direkter Verzuckerung ohne Filtration der heißen Aufschlußflüssigkeit, 5. die polarimetrischen Methoden von Erich Ewers[3]), C. J. Lintner und G. Belschner[3]) sowie von C. Mannich und Käthe Lenz[4]). Die polarimetrischen Methoden sind in der Genauigkeit allen chemischen Methoden überlegen. Mit den Methoden 1 und 2 erhält man unbefriedigende Werte, ebenso mit Methode 3 wegen der gleichzeitigen Verzuckerung der Hemicellulosen. Methode 4 lieferte bei Maismustern mit Stärkegehalten über 68% Werte, die nur 0,5% abwichen.

Mit der Bestimmung der Stärke in Blättern hat sich J. J. Chinoy[5]) befaßt. Seine Versuche zeigten, daß die Stärke am zweckmäßigsten durch 0,7%ige Kaliumhydroxydlösung aus dem Blattmaterial ausgezogen wird. Die so hergestellten Auszüge werden auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen eingeengt, unter Nachwaschen in einen 50 *ccm*-Meßkolben filtriert und zur Marke aufgefüllt. 15—20 *ccm* der Lösung pipettiert man in ein Zentrifugenrohr, neutralisiert mit der nötigen Menge 10%iger Essigsäure, die man im Vorversuch festgestellt hat, und fügt 2 *ccm* 0,1 n-Jodlösung sowie 5 *ccm* 10%ige Kaliumacetatlösung zu. Die Lösung braucht nicht genau neutral zu sein, eine schwach saure Reaktion stört nicht. Man läßt dann über Nacht stehen. Dann wird zentrifugiert, die klare Flüssigkeit wird abgesaugt, der Niederschlag mit 20 *ccm* 30%igem Alkohol behandelt und die Mischung wieder zentrifugiert. Das Auswaschen mit Alkohol wird dann nochmals wiederholt. Der Niederschlag wird anschließend in einen gewogenen Filtertiegel gebracht, mit Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen. R. Strohecker.

Käseuntersuchung. Mit dem Nachweis und der Bestimmung von zu Liptauer Käse gemischtem Kuhkäse hat sich A. Péter[6]) befaßt. Das aus gesalzenem Schaflabkäse gewonnene Paracaseinpulver löst sich beim Erwärmen in 99—100%iger Essigsäure fast restlos, dagegen bleiben von dem Paracasein des Kuhlabkäses etwa 50% ungelöst. Bei Labkäse, der aus Mischungen von Schafs- und Kuhmilch hergestellt ist wird, wirken die Proteine der Schafsmilch als Schutzkolloide. Daher ein Zusatz von kleinen Mengen Kuhmilch erst nach 1—2 Monate langer

[1]) An. Inst. Cercetari agronom. Românie **9**, 160 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3028 (1938). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **88**, 317 (1932). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **59**, 36, 203 (1920). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **74**, 461 (1928). — [5]) Analyst **63**, 876 (1938). — [6]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **76**, 118 (1938).

Lagerung des Käses feststellbar. Schafs-Sauermilchkäse läßt sich von Kuh-Sauermilchkäse auf Grund der Eisessiglöslichkeit nicht unterscheiden. Die Genauigkeit der Bestimmung des zum Liptauer Käse zugemischten Kuhkäses beträgt $\pm 6\%$. *Arbeitsvorschrift:* 0,3 *g* Käse werden in ein 170 *mm* langes, dickwandiges Rohr gewogen und mit 10 *ccm* destilliertem Wasser versetzt. Man verreibt oberflächlich mit einem Glasstab und verschließt dann mit Gummistopfen. Man mischt dann durch 4—5maliges Nachuntenkehren der Öffnung. Hierauf wird 4—6 Min. bei 1200 Umdrehungen zentrifugiert. Das Wasser wird dann dekantiert. Das ausgewaschene Sediment wird mit 15 *ccm* absolutem Alkohol geschüttelt und im Wasserbad bei 60 bis 62° erwärmt. Nach 5—6 Min. wird wieder durchgeschüttelt und dann 2 Min. zentrifugiert. Man dekantiert den Alkohol und wäscht viermal mit je 10 *ccm* 99,5—99,7%igem Alkohol in derselben Weise bei 60—62° aus. Auf das abgekühlte Sediment gibt man dann 15 *ccm* Äther, schüttelt durch und gibt dann durch ein 10 *cm*-Filter, indem man mit Äther nachspült und auswäscht (2mal 15 *ccm* Äther). Aus dem Rückstand läßt man den Äther verdunsten, homogenisiert in einer Reibschale und trocknet über Chlorcalcium im Exsiccator 20—24 Stdn. Von diesem Caseinpulver werden 0,3 *g* in einen mit 20 *ccm* Eisessig gefüllten 150 *ccm*-Erlenmeyer-Kolben gebracht; die Mischung wird geschüttelt. Man verschließt mit Gummistopfen und stellt 20 Min. auf ein siedendes Wasserbad, so daß der Kolben nicht ins Wasser taucht, sondern vom Dampf erwärmt wird. Zur Entfernung des Druckes öffnet man kurz und verschließt dann wieder mit dem Gummistopfen. Die in einem Reagensglas abgekühlte Lösung wird 6—8 Min. zentrifugiert. Man dekantiert, behandelt den Rückstand mit 10 *ccm* absolutem Alkohol und schleudert wieder 2 Min. Dann wäscht man noch 2mal in derselben Weise mit Alkohol (10 *ccm*) aus. Das ausgewaschene Sediment wird mit absolutem Alkohol auf ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter gebracht. Nach 3stündigem Trocknen bei 105° bis zur Gewichtskonstanz wird die Gewichtszunahme des Filters festgestellt. Aus nachstehender Tabelle ergibt sich der Gehalt von Kuhkäse unter Berücksichtigung des im Erlenmeyer-Kolben und Reagensglas zurückbleibenden Caseinrestes:

Menge des unlöslichen Teiles in 0,3 *g* Casein in *mg*: 15 22 37 52 67 82 104.
Gehalt von Kuhkäse in der fettfreien Trockenmasse
in %: 5 10 20 30 40 50 60.

Mit der bakterioskopischen Untersuchung von Harzer Käse hat sich F.-W. Gutsche[1]) befaßt. Nach seinen Versuchen läßt das bakterioskopische Bild des Harzer Käses keine Rückschlüsse auf die hygienischen Verhältnisse der Verkaufsstelle zu. Ein Grenzwert für den Höchstgehalt an Bakterien kann nicht festgelegt werden. Harzer Käse, der kühl oder bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurde, ließ eine verringerte Zahl an kurzen Stäbchen und Mikrokokken erkennen. Dagegen hatten sich Langstäbchen vermehrt, Sproß- und Fadenpilze wiederum abgenommen. Im Innern wurde eine Abnahme der Bakterienzahl festgestellt, die nach 3wöchiger Aufbewahrung des Käses bei Zimmertempe-

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 76, 209 (1938).

ratur auf 50% sank. Bacterium proteus und Bacterium coli setzen die Reifungszeit erheblich herab.

Zur Identifizierung von Roquefortkäse hat G. Génin[1]) die Polenskezahl herangezogen, und zwar zur Unterscheidung von echtem aus Schafsmilch hergestellten Roquefortkäse von solchem, der aus Kuhmilch gewonnen wird. Die Polenskezahl des Fettes soll bei echtem Roquefort nicht unter 3 liegen. Auch die Färbung des Fettes liefert Anhaltspunkte. Blaßgrüne Farbe deutet auf Schafsmilch, gelbe Farbe auf Kuhmilch.

Über physikalisch-chemische Unterscheidungsreaktionen von Lab- und Säurecasein berichten K. Wolf und M. G. Malen[2]). Zur Unterscheidung der Caseinarten eignen sich folgende Methoden: Ermittlung des Aschegehaltes und der Boraxlöslichkeit, Auswertung von Titrationskurven, Verfolgung der langsamen Hydrolyse unter Einwirkung von Alkali, Bestimmung des Zusammenhangs der Chromaufnahme und der Alkalität der Chromsalzlösung, ferner Quellungsmessungen. Während die Boraxlöslichkeit, die Titrationskurven und die Quellungskurven Funktionen des Aschegehaltes darstellen, sind die übrigen Methoden davon unabhängig; ihr Ergebnis ist auf die spezifische Wirkung des Labfermentes zurückzuführen. Der mittlere Aschegehalt des Standardsäurecaseins beträgt 0,72%, derjenige des Standardlabcaseins 7,85%. Im Gegensatz zu Säurecasein ist Labcasein in Boraxlösung unlöslich. R. Strohecker.

Milchuntersuchung. J. Fořt[3]) hat die Faktoren festgestellt, von denen die volumetrische Fettbestimmung in Milcherzeugnissen abhängig ist. Das Fettvolumen ist abhängig 1. von dem Verhältnis Säure:Fett, 2. von der Konzentration der Schwefelsäure, 3. von der Amylalkoholmenge, 4. von Temperatur und Erhitzungsdauer und schließlich von der Zusammensetzung des Materials. Hervorzuheben ist, daß Amylalkohol in das Fett übergeht, und zwar um so mehr, je größer die Fett- und Amylalkoholmenge und je höher die Temperatur ist. Bewiesen wird diese Tatsache nicht nur durch das erhöhte Fettvolumen, sondern auch durch die Refraktion. Der Verfasser hält es für notwendig, daß die Teilung der Butyrometerskala für jede Methode empirisch erfolgt.

Für den Nachweis coliartiger Keime in pasteurisierter Milch überimpfen I. C. Gunsalus und C. N. Stark[4]) positive Vorproben in Formiat-ricinoleat oder Brillantgrün-Gallenbouillon.

Zur Nitratreaktion bei Milchprodukten bemerken G. Bognár und Th. Forgačs[5]), daß die als Behälter benutzten Kartonsorten schwankende Gehalte an Nitrat aufweisen, die von dem Salpetergehalt der in Frage kommenden Fabrikationswässer herrühren. Die Verfasser konnten die Aufnahme von Nitraten durch Sauerrahm aus paraffinierten

[1]) Lait **18**, 372 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 212 (1938). — [2]) Stiasny-Festschrift 1937, S. 419; durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2043 (1938). — [3]) Sborník československ. Akad. Zemědělské **13**, 2 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 448 (1938). — [4]) Americ. Journ. publ. Health **28**, 832 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3478 (1938). — [5]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **76**, 535 (1938).

Kartonbechern nachweisen. Die Beurteilung der Milchprodukte auf Grund der Nitratreaktion hat den obengenannten Umstand zu berücksichtigen.

Eine neue automatische, speziell für Milch geeignete Pipette beschreibt G. Roeder[1]). Die Pipette besitzt ein Überlaufgefäß und ein sich automatisch schließendes Ventil.

Eine neue Milchprüfschale beschreibt C. Schenk[2]). Die Schale wird direkt beim Melken verwendet. Die Milch der vier Zitzen kann getrennt aufgefangen werden. Die Schale, die von der Firma Müller und Krempel, Zürich, zu beziehen ist, gestattet Farbe, Konsistenz und Geschmack zu prüfen. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

L. Hänel. W. Dehio.

Papier und Papierrohstoffe. In einer Untersuchung zur Cellulosebestimmung stellen M. Brot und A. Albarranc[3]) an Birkenholz mit dem Chlor-Natronlauge-Verfahren von C. F. Cross und E. J. Bevan[4]) sowie dem Salpetersäure-Alkohol-Verfahren von K. Kürschner und A. Hoffer[5]) vergleichende Versuche an. Die Cross-Bevan-Methode schließt das Holz rascher, gleichmäßiger und für die Cellulose schonender auf als die Methode nach Kürschner und Hoffer, die je nach der Salpetersäurekonzentration bis zur Ligninfreiheit des Holzes 3—5 Stdn. braucht. Die chemischen Befunde werden durch mikroskopische Untersuchungen bestätigt. Nach dem Aufschluß enthält die Cellulose beim Arbeiten nach Cross und Bevan noch 32% Pentosan, während im Falle der Methode nach Kürschner und Hoffer noch 16% Pentosan vorhanden sind.

Über die Methodik zur Beurteilung der Dispersität und der Struktur der Holzschliffmasse haben M. I. Koifman und O. W. Ssolowjewa-Almasowa[6]) gearbeitet. Die abgewogene Masse des Holzschliffs wird in einer 1,5—2%igen Suspension über Siebe abnehmender Feinheit gegossen und mit Wasser nachgewaschen. Man läßt die Fasern absitzen, gießt das Wasser ab, filtriert und wägt die Faserfraktion nach der Trocknung. Aus den Durchschnittsdimensionen der Fasern wird die spezifische Oberfläche der Masse berechnet.

Zur Bestimmung der Konsistenz von Papierstoffsuspensionen durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit taucht O. Maass[7]) in die Suspension zwei elektrische Zellen ein. Die Elektroden

[1]) Molkerei-Ztg. **52**, 887 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 617 (1938). — [2]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **29**, 217 (1938). — [3]) Rev. Chim. ind. Monit. sci. Quesneville **46**, 200 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2980 (1938). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **33**, 751 (1894). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **92**, 145 (1933). — [6]) Papier-Ind. (russ.) 1937, Nr. 5, S. 20; durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1268 (1938). — [7]) A. P. 2083074; durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3842 (1937).

der einen Zelle werden durch ein Sieb geschützt, so daß sie nur von der Flüssigkeit, aber nicht von den festen Teilchen berührt werden. In der zweiten Zelle bleiben die Elektroden ungeschützt.

Einen Beitrag zur Bestimmung von Holzschliff in Papier liefert S. V. Sergeant[1]) durch kritische Besprechung der von S. S. Aiyar und P. S. Krishnan[2]) beschriebenen Methode von O. M. Halse[3]). Die Methode ist zur Prüfung von Papieren aus Holzschliff, ungebleichtem Sulfitzellstoff und Füllstoffen, die vornehmlich aus Kaolin bestehen, vorgesehen. Diese Einschränkung wurde von Aiyar und Krishnan nicht genügend berücksichtigt; ferner haben sie die nötige Korrektur für den aus dem Veraschungsrückstand zu berechnenden Füllstoffgehalt nicht angebracht. An einer großen Zahl von analysierten Papieren verschiedener Stoffzusammensetzung zeigt der Verfasser, daß diese Abweichungen von den Angaben der Halse-Methode zu fehlerhaften Resultaten führen können.

Laboratoriumsmethoden zur Messung der Druckeignung von Papier hat G. L. Larocque[4]) ausgearbeitet. Er untersucht mit Hilfe einer Laboratoriumshandpresse die Vorgänge beim Drucken auf Papier sehr genau und kontrolliert die Bedingungen. Insbesondere wird die Übertragung der Druckfarbe auf das Papier in ihrer Beziehung auf die Menge der Farbe, den angewandten Druck und die Blatteigenschaften festgelegt. Ferner werden Feststellungen über das Aussehen der Druckschrift in Abhängigkeit von der Glätte und Weichheit des Papiers sowie über das Trocknen der Druckfarbe in Abhängigkeit von der Ölaufnahmefähigkeit des Papiers und der darauffolgenden, viel langsamer verlaufenden Oxydation gemacht.

In einer zweiten Mitteilung über physikalisch-chemische Methoden der Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie[5]) empfiehlt K. Schwabe[6]) zur Bestimmung von Chlorid und Hypochlorit eine Umschlagselektrode in jenen Fällen, wo die visuellen Titrationen mit dem Jod-Stärke-Indikator versagen. Als Meßeinrichtung wird eine Apparateanordnung vorgeschlagen, die aus einem Zeigerbarometer, einer Meßbrücke, einem Akkumulator sowie einer Indikator- und einer Bezugselektrode besteht. Es ist zur Vereinfachung des Verfahrens durchaus nicht nötig, nach jeder Zugabe von Titrierflüssigkeit eine Messung des Potentials vorzunehmen, da in vielen Fällen die maximale Potentialänderung bei dem gleichen Potentialwert stattfindet, der somit als Indikator für den Endpunkt der Titration benutzt werden kann. In diesen Fällen wird die Platin-Indikatorelektrode so mit der Vergleichselektrode kombiniert, daß das Galvanometer beim Endpunkt der Titration durch die Null-Lage geht. Die Methode wird durch die Bestimmung einer stark gefärbten Chloridlösung mit Hilfe einer Um-

[1]) Analyst **63**, 264 (1938). — [2]) Analyst **62**, 713 (1937). — [3]) Le papier **27**, 1383 (1925); Paper Trade Journ. **30**, Nr. 14, 49 (1925). — [4]) Pulp Paper Mag. Canada **39**, 99 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3559 (1938). — [5]) Wochenbl. f. Papierfabr. **67**, 926 (1936). — [6]) Wochenbl. f. Papierfabr. **68**, 29 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3259 (1937).

schlagselektrode aus Silber/Silberchlorid und der Bestimmung von Hypochlorit mit Platinelektroden erläutert; die Indikatorelektrode steht in einer titrierten Hypochloritlösung.

Zur Vermeidung von Fehlern müssen im letzten Falle beide Hypochloritlösungen mit Natriumbicarbonat gepuffert sein. L. Hänel.

Kautschuk. Eine neue Methode zur direkten Bestimmung von Kautschuk von J. Cherasskowa und J. Korssunskaja[1]) beruht auf der Bestimmung der in Naturkautschuk enthaltenen Methylgruppen. Kautschuk wird mit Aceton extrahiert und unter Durchleiten von Dampf langsam mit Chromsäurelösung oxydiert; die abdestillierte Essigsäure wird titrimetrisch bestimmt. Bei der Oxydation von smoked sheets wurden Ergebnisse erhalten, welche einem Kohlenwasserstoffgehalt von 95,3—96,5% entsprechen.

Über die Analyse der Buttersäure-Aldehydkondensate haben N. Andrejew und W. Nasarow[2]) gearbeitet. Sie haben festgestellt, daß der Butylalkohol aus den Fabriken für synthetischen Kautschuk (S. K.-Fabriken) neben bestenfalls 90% n-Butylalkohol manchmal bis zu 20% Crotonylalkohol, 0,3—0,5% Carbonyl und 0,3—0,5% Wasser enthält; der Säuregrad beträgt 0,02%. Durch die katalytische Dehydrierung erhält man ein Kondensat mit einem Gehalt von etwa 42% Butylalkohol, 40% Butyraldehyd, 11% Butylbutyrat, 2,5% Buttersäure und 4,5% Wasser. Der Gehalt an Butylalkohol läßt sich durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid in Pyridin nur ungenau ermitteln. Übereinstimmende Resultate erhält man jedoch bei der Bestimmung des Butyraldehyds in Konzentrationen von 25—100% durch 30 Min. langes Schütteln von 1 *g* Analysensubstanz mit 50 *ccm* Hydroxylamin-Lösung; die Methode ist bis 90° von der Temperatur unabhängig; die Genauigkeit beträgt 5%. In Abwesenheit von Butyraldehyd läßt sich der Butylalkohol durch Acetylieren gut bestimmen, während die Gegenwart des Aldehyds die Ergebnisse überhöht. Enthalten die Gemische wenig Butylbutyrat, so wird der Butylalkohol in den Butyraldehydkondensaten und ihren Fraktionen am besten nach Tschugajew-Zerewitinow bestimmt. Ist viel Ester enthalten, so muß der Aldehyd mit Lauge verharzt werden. Als Summe der Komponenten erhält man dann 96—104%. Das Butylbutyrat wird zweckmäßig im Destillationsrückstand der Fraktionen bis 120 bzw. 140° bestimmt. Auf Butyraldehyd analysiert man am besten die Fraktionen bis 80°.

Zur Bestimmung der Alkalität im Butadienkautschuk (SK-B) arbeitet I. Taranenko[3]) folgendermaßen. Das Material wird gewalzt und fein geschnitten; in einem gewogenen Porzellan- oder Platintiegel erhitzt man 2—3 *g* davon zuerst auf 300—400° und später auf 700—800°; hierauf wird bis zum Weißwerden geglüht. Durch Zusatz von Wasserstoff-

[1]) Caoutchouc and Rubber (russ.) 1937, Nr. 7/8, S. 39; durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1477 (1938). — [2]) Journ. Rubber Ind. (russ.) **10**, 41 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3537 (1937). — [3]) Caoutchouc and Rubber (russ.) 1937, Nr. 9, S. 27; durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2636 (1938).

superoxyd oder Alkohol kann die Verbrennung beschleunigt werden. Im Rückstand sind das möglicherweise vorhandene Calciumoxyd und Natriumcarbonat enthalten, die aus den Kalk- bzw. Natronlauge-Beimischungen des Kautschuks entstehen. Zur Überführung von Calciumoxyd in Calciumcarbonat behandelt man den Tiegelinhalt mit Ammoniumcarbonat und erhitzt auf 115—120°. Die Summe aus Calciumcarbonat und Natriumcarbonat wird gewogen, in einen Kolben umgefüllt und die erhaltene Lösung gegen Phenolphthalein in Gegenwart von gesättigter Natriumchloridlösung titriert. Hierbei wird das Natriumcarbonat der Asche zur Hälfte titriert, während das Calciumcarbonat untitriert bleibt. Die erhaltenen Analysenresultate sind um 0,05—0,1% zu hoch.

Methoden zur Bestimmung der flüchtigen Beimengungen in der Luft bei der Herstellung von „Sowpren" gibt J. Peregud[1]) an. Bei der Synthese von künstlichem Kautschuk durch Polymerisation von Acetylen gelangen in die Betriebsluft außer Acetylen noch gewisse Mengen von Monovinylacetylen, Divinylacetylen und Chloropren. Es zeigte sich, daß die Methoden der Bromierung oder Jodierung zur Bestimmung dieser Kohlenwasserstoffgemische nicht geeignet sind. Zur colorimetrischen Acetylenbestimmung mit dem Reagens von L. Ilosvay[2]) ist am besten eine Vergleichsskala geeignet, die aus einem Gemisch von Methylrot und Methylviolett besteht, welches mit Wasser zur entsprechenden Farbenskala verdünnt wird. Das Monovinylacetylen bildet mit dem Reagens einen citronengelben mikrokrystallinen Niederschlag, der offenbar eine labile Verbindung aus Monovinylacetylen und Kupferchlorür darstellt und beim Erwärmen zersetzt wird. Es gelang nicht, durch Wägen des kalt gebildeten Niederschlages oder durch Verbrennung des aus der Doppelverbindung in der Wärme wieder abgespaltenen Kohlenwasserstoffes eine Methode zur Bestimmung des Monovinylacetylens auszuarbeiten. Das Divinylacetylen reagiert mit dem Ilosvay-Reagens überhaupt nicht. Bei kleinen Konzentrationen an Acetylen führt dessen colorimetrische Bestimmung zum Ziel. Ist der Acetylengehalt der Luft so hoch, daß das Acetylenkupfer ausgeschieden wird, so muß entweder das Volumen der durchgeleiteten Luft reduziert oder nach der titrimetrischen Methode gearbeitet werden, die auf der Lösung des Niederschlages in einer sauren Ferrisulfatlösung und Titration des Ferrosulfates mit Kaliumpermanganat oder Kaliumdichromat unter Verwendung von Diphenylamin-Schwefelsäure als Indikator beruht. Zur Ausführung der Bestimmung leitet man Luft mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 8—10 *l* je Stde. durch ein Röhrchen mit 10 *ccm* alkalischer Pyrogallol-Lösung und dann durch ein zweites Röhrchen mit 10 *ccm* Ilosvay-Reagens, bis im letzten Röhrchen eine schwache Färbung erscheint. Da das Pyrogallol Acetylen zurückhält und da Monovinylacetylen in der Kälte aus den oben angegebenen Gründen stört, stellt man die Absorptionsröhrchen in heißes Wasser und saugt nach der Absorption noch weitere 5 *l* reine Luft durch. Durch Vergleich des zweiten Absorptions-

[1]) Caoutchouc and Rubber (russ.) 1937, Nr. 7/8, S. 63; durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1477 (1938). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **40**, 123 (1901).

röhrchens mit der Vergleichsskala wird dann das Acetylen bestimmt. Als Ausgangslösung verwendet man ein Gemisch aus 5 *ccm* einer 0,01%igen alkoholischen Methylrotlösung und 8 *ccm* 0,004%iger wäßriger Methylviolettlösung.

Zur gleichzeitigen Bestimmung von Acetylen, Monovinylacetylen und Divinylacetylen wurde eine kombinierte Methode ausgearbeitet, die auf der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe und der Bestimmung des Kohlendioxyds beruht. Acetylen und Monovinylacetylen werden an Quecksilbercyanidlösung absorbiert, wodurch die getrennte Bestimmung des Divinylacetylens ermöglicht ist. Zur Absorption von Mono- und Divinylacetylen zwecks getrennter Bestimmung des Acetylens wird 80%ige Schwefelsäure benutzt. Das Monovinylacetylen ergibt sich aus der Differenz. Zur Luftanalyse füllt man vier Flaschen von 8—10 *l* Inhalt mit der Betriebsluft; in der ersten Flasche wird der Kohlensäuregehalt, in der zweiten der Gehalt an Divinylacetylen und in der dritten das Acetylen bestimmt. Der Inhalt der vierten Flasche dient zur Kontrolle des Gehaltes an Chloropren und anderer Chlorderivate. Man verdrängt die Luft aus den Flaschen mittels einer gesättigten Natriumchloridlösung und saugt sie mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 3 *l* je Stde. zur Entfernung des Kohlendioxyds durch Natronlauge und Bariumhydroxyd. Hierauf wird sie bei 500—600° im Porzellanrohr in Gegenwart einer Platinspirale verbrannt. Die gebildete Kohlensäure wird durch drei Röhrchen mit 0,02 n-Baritlauge gesaugt und der Basenüberschuß mit Salzsäure zurücktitriert.

Zur Chloroprenbestimmung stellt man sich eine alkoholische Lösung des Chlorkohlenwasserstoffes her, indem man Luft mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 3—4 *l* je Stde. durch zwei Röhrchen mit je 15 *ccm* Alkohol saugt. Durch Verbrennen des Alkohols und Absorption der gebildeten Salzsäure an 5%ige Ammoniaklösung kann der Chlorgehalt, und damit der Chloroprengehalt, errechnet werden. Enthält die Luft auch Dichlorbuten, so muß dieses in einem Teil der alkoholischen Lösung durch Verseifen mit alkoholischer Lauge bestimmt werden; das Chloropren wird dabei nicht verseift.

Zur Bestimmung der „Knorpeln" in speziellen SK-Typen verwenden S. Ginsburg, A. Deretschinskaja und I. Kissin[1]) deren Unlöslichkeit in Benzin. Die Knorpeln im Natrium-Butadienkautschuk, deren Vorhandensein im SK für die Verwendbarkeit des Fertigproduktes von großer Bedeutung ist, werden isoliert, indem man 3 *g* SK 45 Min. mit 200—250 *ccm* Benzin auf 115—120° erhitzt, die Lösung durch ein Sieb abhebert und den Rückstand wägt. L. Hänel.

Baumaterialien. Die verschiedenen Prüfungen von Hartbeton und Betonhartstoffen unterzieht C. R. Platzmann[2]) einer kritischen Besprechung, welche durch den geplanten Normenentwurf veranlaßt ist. Die Untersuchung beschäftigt sich vor allem mit den Prüfverfahren zur

[1]) Caoutchouc and Rubber (russ.) **10**, Nr. 1, S. 35 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1679 (1937). — [2]) Beton u. Eisen **37**, 10 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1853 (1938).

Bestimmung des Abschleifverlustes und zur Messung der Schlagfestigkeit. Von den deutschen Methoden werden die Schleifapparate nach E. Böhme und Amsler, bei denen das Probestück durch eine Drehscheibe abgeschliffen wird, genauer beschrieben. Die amerikanische Abschleifmaschine nach D. O. Woolf und S. G. Bunner besteht aus einer Kugelmühle mit gußeisernen Mahlkörpern. Die Korngröße des Probematerials wird nach einer bestimmten Mahldauer festgestellt. Bei der Schlagfestigkeitsprüfung nach E. W. Scripture läßt man eine Stahlkugel von 227 *g* Gewicht aus allmählich gesteigerten Höhen auf die Probeplatte fallen.

Eine einfache Prüfung der Wasserdurchlässigkeit von Beton haben G. Wiley und D. C. Coulson[1]) ausgearbeitet. Sie verfertigen aus Zementmörtel zylindrische Prüfgefäße mit einem Durchmesser von 8,5 *cm* und einer Höhe von 16 *cm*. Es wird der Wasserdurchtritt durch die Wandung dieser Gefäße in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Die Durchlässigkeitswerte beziehen sich bei diesen Messungen auf den Wasserdurchtritt vom 12. bis zum 28. Tag, so daß die Wasserabsorption des Mörtels in den Ergebnissen nicht in Erscheinung tritt. Dieses Verfahren liefert Resultate, welche mit den bei hohem Wasserdruck erzielten Versuchsergebnissen vergleichbar sind. Die Wasserdurchlässigkeit der Prüfzylinder nimmt mit zunehmender Mahlfeinheit der Zemente ab; dies trifft insbesondere bei den trocken gelagerten Probekörpern zu. Die Wasserdurchlässigkeit von wassergelagertem Mörtel betrug bei normalen Wasser-Zementfaktoren nur etwa 40% der trocken gelagerten. Bei Zusatz eines TDA genannten Dispersionsmittels nahm die Mörteldurchlässigkeit bei allen Wasser-Zementfaktoren ab.

O. Graf und K. Walz[2]) führen Versuche aus und geben Erläuterungen zu den Richtlinien für die Prüfung von Beton auf Wasserdurchlässigkeit. Sie beschreiben die Herstellung von Probekörpern zur Prüfung von Beton nach den Richtlinien des Ausschusses für Eisenbeton. Als Probekörper werden vorzugsweise quadratische Platten verwendet, deren Kantenlänge 20 *cm* und deren Dicke 12 *cm* beträgt.

Eine modifizierte Äthylenglykolmethode zur Bestimmung des freien Kalks im Zementklinker hat S. Rordam[3]) ausgearbeitet. Zu ihrer Ausführung wird 1 *g* des feingemahlenen Klinkers mit 30 *ccm* Äthylenglykol und 15 *ccm* Methanol 30 Min. lang auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht; die Siedetemperatur des Gemisches beträgt 82—84°. Nach Filtration im Büchnertrichter und Waschen des Rückstandes mit Äthanol wird dem Filtrat Bromthymolblau als Indikator zugesetzt und die Titration mit 0,1 n-Salzsäure bis zur klaren gelben Lösung ausgeführt. Mit 0,1 n-Natronlauge titriert man dann über Grünblau nach Blau zurück. Viele Vergleiche von Versuchsgemischen nach diesem Verfahren mit Analysenresultaten, die sieben andere Laboratorien nach den Methoden von R. H. Bogue[4]) oder P. Schläpfer und R. Bukowski[5])

[1]) Journ. Americ. Concrete Inst. **9**, 65 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1191 (1938). — [2]) Bautechn. **15**, 321, 388 u. 424 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2419 (1937). — [3]) Rock Products **40**, Nr. 8, S. 72 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3219 (1937). — [4]) W. Lerch und R. H. Bogue, vgl. diese Ztschrft. **81**, 476 (1930). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **109**, 450 (1937).

ermittelten, zeigten, daß die modifizierte Methode bei großer Genauigkeit wesentlich schneller durchzuführen ist. Versuche, durch Zusatz von Bariumchlorid die Reaktion noch mehr zu beschleunigen, lieferten bei dem neuen Verfahren für Portlandzementklinker einen zu hohen Wert an freiem Kalk.

Die Bestimmung der Hydratationswärme von Portlandzement nehmen W. A. Kind und W. F. Shurawlew[1]) nicht wie üblich in einem Calorimeter mit Gold- bzw. Platinausfütterung vor. Als vollwertigen Ersatz verwenden sie einen aus Glycerin, Phthalsäureanhydrid, Fettsäuren des Leinöls, Kolophonium, Ricinusöl und Nitrocellulose hergestellten Lack. Er bewährt sich als guter Schutz gegen Korrosion der einzelnen Calorimeterteile durch die für die Wärmebestimmung verwendete Mischung aus Flußsäure und Salpetersäure.

Zur Bestimmung der Korngröße und Korngrößenverteilung von feinpulvrigen Stoffen haben L. Ebert und E. Waldschmidt[2]) ein Verfahren zum Patent angemeldet, das darauf beruht, daß man das zu prüfende Pulver in einer Flüssigkeit oder in einem Flüssigkeitsgemisch suspendiert, die, bei etwa gleicher Dichte, eine von derjenigen der suspendierten Stoffe möglichst abweichende Dielektrizitätskonstante hat. Die durch die Sedimentation hervorgerufene Konzentrationsänderung wird durch Messung der Dielektrizitätskonstante in einem Kurvenbild registriert. Als geeignete Sedimentationsflüssigkeiten werden Glycerin oder Paraffinöl bezeichnet. Nach dem Verfahren läßt sich die Teilchengröße von keramischen Baustoffen und Zement feststellen. L. Hänel.

Holzuntersuchung. Über die Pentosanbestimmung bei der Holzanalyse berichten W. G. Campbell und L. H. Smith[3]) durch Mitteilung einer gravimetrischen Furfurolbestimmung. Zur Fällung von Furfurol wird sowohl Thiobarbitursäure als auch Phloroglucin verwendet; durch Reihenversuche werden ihre Brauchbarkeit sowie ihr Einfluß auf die Analysenergebnisse untersucht. Wird aus reinen Furfurollösungen der Aldehyd mit Phloroglucin gefällt, so ist die entstandene Furfurol-Phloroglucinverbindung in allen Fällen leichter filtrierbar und auswaschbar als die Furfurol-Thiobarbitursäure. Mit Phloroglucin werden 94,0 bis 98,7% der angewendeten Furfurolmengen gefunden, während bei Verwendung von sorgfältig gereinigter Thiobarbitursäure der gefundene Wert zwischen 99,7 und 101,5% liegt. Die etwas erhöhten Werte, die mit Thiobarbitursäure erhalten worden sind, erklären die Verfasser durch Kompensation der durch adsorbiertes Fällungsmittel und durch merkliche Löslichkeit der Thiobarbitursäure in 12%iger Salzsäure entstandenen Fehler. Unter den Bedingungen der Pentosanbestimmung ergaben Glucose, Saccharose und besonders Mannose im Destillat nur Spuren von ω-Oxymethylfurfurol; das gleiche Ergebnis wurde bei den Harthölzern Fagus silvatica, Eucalyptus

[1]) Zement (russ.) **5**, 28 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1065 (1937). — [2]) D. R. P. 640602 (1938). — [3]) Biochemical Journ. **31**, 535 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, 1861 (1937).

marginata sowie Quercus sp. und verschiedenen Weichhölzern wie Callistris robusta erhalten. Die Versuche zeigen, daß in diesen Fällen die Thiobarbitursäure, welche mit ω-Oxymethylfurfurol keinen Niederschlag gibt, gegenüber dem Phloroglucin keinerlei Vorteile bietet. Einige Weichhölzer, wie Picea sitchensis, Pseudotsuga taxifolia und Juniperus procera liefern in größerer Menge ω-Oxymethylfurfurol. In diesen Fällen wird die Verbindung aus Furfurol und Thiobarbitursäure als körniger Niederschlag erhalten, der jedoch beim Auswaschen mit kaltem Wasser sehr leicht peptisiert wird, wodurch bei der normalen Filtriermethode Verluste auftreten. Wird die Destillation wiederholt, so tritt eine weitgehende Entfernung des ω-Oxymethylfurfurols ein, was sich bei der Fällung mit Thiobarbitursäure dahingehend auswirkt, daß man einen flockigen Niederschlag erhält, der sehr schwer filtrierbar ist und ebenfalls, wenn auch in geringerem Maße, zur Peptisation neigt. Es wurden weiterhin Versuche mit Diphenylthiobarbitursäure als Fällungsmittel angestellt. Die damit erhaltenen Werte liegen bei Verwendung von reinem Furfurol bisher viel zu niedrig und schwanken zwischen 88 und 91%.

Über die Probenherstellung bei der Holzanalyse unter besonderer Berücksichtigung der australischen Eucalyptusarten berichtet weiterhin W. G. Campbell mit St. A. Bryant[1]). Systematische chemische und physikalische Untersuchungen des Kino[2]) aus Eucalyptus marginata Sm. ergaben Unterschiede in den Eigenschaften zwischen dem aus jungem frischen Holz und dem aus altem Kernholz gewonnenen Produkt. Die Unterschiede sind hinsichtlich der Löslichkeit besonders groß. Zur Probenherstellung wird fein gemahlenes Kernholz durch wiederholtes Aussieben in fünf Fraktionen zerlegt, die einzeln auf Cellulose-, Pentosan-, Lignin- und Methoxylgehalt untersucht werden. Die Verteilung des Kino auf die einzelnen Fraktionen wird besonders eingehend untersucht und erörtert. Die Versuche ergaben, daß sich der Kino in der am feinsten gemahlenen Fraktion anreichert; diese Fraktion zeigt außerdem auffallend niedrige Werte für α-Cellulose; dagegen sind die Werte für „Lignin" (d. h. Lignin + Kino) erhöht. Die Verfasser empfehlen in allen Fällen, wo zur Analyse des Holzes ein Mahlen für notwendig gehalten wird, den Anteil des Staubes möglichst klein zu halten, ihn abzutrennen und ihn zu verwerfen. Für Eucalyptus marginata Sm. kamen die Analysenwerte dem Holzdurchschnitt am nächsten, wenn man die mit einem 60—80-Maschen-Sieb erhaltenen Fraktionen verwendete.

Über Methoden zur Bestimmung der fungiziden Wirkung von Holzkonservierungsmitteln berichtet A. Breazzano[3]). Die nach dem Autor genannte und in Italien eingeführte Methode beruht darauf, daß ein Stück lebendes Mycel eines holzzerstörenden Pilzes bei günstigen Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnissen auf die eine Seite eines Probestückes, das mit dem Konservierungsmittel imprägniert ist,

[1]) Biochemical Journ. **31**, 748 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1861 (1937). — [2]) Ein Gerbstoff, der in Eucalyptusarten vorkommt. — [3]) Angew. Chem. **51**, 69 (1938).

aufgetragen und das Erscheinen des Pilzes auf der entgegengesetzten Seite des Probestückes beobachtet wird. Gegenüber der deutschen „Klötzchenmethode" erfordert diese Arbeitsweise nur ein Sechzehntel der dort üblichen Versuchsdauer, da die Probestücke der italienischen Methode nur 0,6—0,7 *mm* dick sind. Die Ergebnisse der deutschen „Klötzchenmethode" und der italienischen Methode sind nicht vergleichbar. L. Hänel.

Einen Beitrag zur praktischen Viscosimetrie geben O. Amsel und H. Seeles[1]) dadurch, daß sie einen neu entwickelten Rechenstab beschreiben. Er gestattet in sehr einfacher Weise die Umrechnung der konventionellen Viscositäten untereinander bzw. auf das absolute Maßsystem. Es werden mathematische Ableitungen gegeben, die auf der Viscositätstemperatur-Formel von P. Walther[2]) beruhen, wobei für die Stoffkonstante c der zur Zeit für Mineralöle anerkannte Wert 0,8 benutzt wird. Der Rechenstab erlaubt weiterhin die Errechnung der Viscositätskurve, d. h. die Bestimmung der Viscositäten bei beliebigen Temperaturen in beliebigen Maßsystemen, die Berechnung des Richtungsfaktors m der Waltherschen Gleichung und die Berechnung der Viscositäts-Polhöhe nach Ubbelohde[2]). Weitere Aufgaben, die mit Hilfe des Rechenstabes gelöst werden können, sind: die Berechnung des Viscositätsindexes nach E. W. Dean und G. H. B. Davis[3]), sowie die Berechnung von Viscositäten bei beliebigen Temperaturen, ausgehend von einer Viscosität und dem Richtungsfaktor m, und die Berechnung der Viscosität von Flüssigkeitsgemischen, ausgehend von den Viscositäten der beiden Komponenten bei der gleichen Temperatur. L. Hänel.

Zur Stabilisierung und Stabilitätsprüfung von Nitrocellulosen machen E. Berl, G. Rueff und Ch. Carpenter[4]) neue Vorschläge, die zur Verbesserung des Stabilitätsprüfverfahrens von E. Berl und W. Kunze[5]) beitragen. Verwendet wird eine Einwage von 5—50 *mg* Substanz; sie arbeiten bei 130—160° im Vakuum unter Benutzung eines Glasfedermanometers nach F. E. C. Scheffer und J. P. Treub[6]). Durch diese neue Arbeitsweise gelingt es, den gesamten Zersetzungsverlauf zu beobachten; ferner können die bei der Zersetzung entwickelten Gase auf den Substanzrest einwirken, was insbesondere für die Beurteilung des Verhaltens von Sprengstoffen von Bedeutung ist. Die Zweckmäßigkeit der Versuchsanordnung wird durch zahlreiche Untersuchungen verschiedener Hydrocellulosen und Beobachtungen über das Verhalten der Nitrocellulosen während der Prüfung unter Beweis gestellt. Im einzelnen ergab sich, daß die im Apparat getrockneten Proben gegen Hitzeeinwirkung mehr als doppelt so lange widerstandsfähig sind als solche, die im Exsiccator getrocknet sind; die letzteren hatten außerdem während

---

[1]) Chem. Fabrik **11**, 240 (1938). — [2]) Siehe L. Ubbelohde, Zur Viscosimetrie (1935). — [3]) Chem. Metallurg. Eng. **36**, 618 (1929). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 219 (1938). — [5]) Angew. Chem. **45**, 669 (1932); vgl. diese Ztschrft. **95**, 365 (1933). — [6]) Ztschrft. f. physik. Chem. **81**, 308 (1913).

des Übertragens in den Apparat aus der Luft Spuren von Wasser aufgenommen. Vergleichsversuche zwischen Nitrocellulosen, deren Zersetzungsprodukte abgesaugt wurden, und solchen, deren Zersetzungsgase weiterhin auf unzersetzte Nitrocellulose einwirken konnten, ergaben, daß das entstehende Stickoxyd auf den weiteren Verlauf der Reaktion katalytisch wirkt. Die Stabilität der Nitrocellulose hängt vorwiegend von der Art der Stabilisierung ab und ist fast unabhängig von der Herkunft der als Ausgangsmaterial verwendeten Cellulose. L. Hänel.

Zur Bestimmung des Wirkungsgrades von Ätzkalk (CaO) arbeiten E. Schild und A. Knorr[1]) nach folgenden Angaben: 1 *g* Ätzkalk gibt man nach feiner Zerreibung entweder in einen 2 *l*-Meßkolben, füllt nach dem Ablöschen zur Marke auf, läßt nach öfterem Umschütteln 24 Stdn. stehen und titriert, oder man löscht den Ätzkalk in der Achatreibschale mit etwas Wasser ab, zerkleinert nochmals und spült unter Verwendung von kohlensäurefreiem Wasser in einen 2 *l*-Meßkolben über, füllt unter öfterem Umschütteln bis zur Marke auf und titriert nach 1 Stde. Die Lösungen dürfen nicht filtriert werden, da sonst die Werte zu niedrig ausfallen. L. Hänel.

In einer Arbeit über das C. G. Burna-Gascalorimeter als Meßgerät zur Bestimmung des spezifischen Gewichts lehnen E. Galle und W. Friedl[2]) den Apparat ab, da er weder für die Verbrennungswärme noch für die Dichte brauchbare Werte liefert. L. Hänel.

Zur Aufbewahrung von Oleumproben schlägt John R. Smith[3]) vor, die rauchende Schwefelsäure in kleine, gewogene Glasampullen einzuschmelzen. Sie sind so lange Zeit unverändert für die spätere Analysierung haltbar. L. Hänel.

Essenzen. Bei vergleichenden Untersuchungen von Lavendelessenzen des Handels und solcher eigener Herstellung, die J. Ripert[4]) in der Arbeit näher beschreibt, erstreckten sich die Bestimmungen vor allem auf die Feststellung des Trockenrückstandes beim Eindampfen auf dem Wasserbad, ferner auf die Refraktion und die Ermittlung des Gehalts der einzelnen Fraktionen an Ketonen.

Zur Bestimmung des Trockenrückstandes wurden 10 *g* der Essenz in einer Krystallisierschale auf einem besonders eingerichteten Wasserbad zur Trockne gebracht, wobei alle Handelswaren bis zu 3% Rückstand, einzelne sogar bis zu 9% Rückstand hinterließen.

Die Ketone wurden in den einzelnen Fraktionen sowohl gravimetrisch als Semicarbazone, als auch maßanalytisch durch Zugabe von Hydroxylaminchlorhydrat und Titration der Lösung mit alkoholischer 0,5 n-Lauge bestimmt.

Bei diesen Untersuchungen zeigten sich erhebliche Unterschiede zwischen den aus dem Handel bezogenen Essenzen und den selbst her-

[1]) Chem. Ztg. **61**, 1003 (1937). — [2]) Gas (s'-Gravenhage) **58**, 6 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2986 (1938). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 198 (1938). — [4]) Ann. falsific. **30**, 217, 276 (1937).

gestellten. Ripert ist der Ansicht, daß man aus den Ergebnissen der Refraktion und dem Gehalt der verschiedenen Fraktionen an Ketonen ein Bild über die Reinheit der Essenzen erhalten kann. A. B. Luque[1]) hat die von A. Ellmer[2]) erhaltenen Werte für die Haftbarkeit reiner Riechstoffe und ätherischer Öle nachgeprüft und dabei eine Übereinstimmung mit seinen Werten gefunden, die er beim Verdunster an der Luft bei einer konstanten Temperatur von 40° erhielt. W. Dehio.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Hinsberg.

Über die Bestimmung von Chlor, Brom, Jod, Schwefelsäure und Phosphorsäure in biologischen Substraten. Die Bestimmung der Chloride in biologischen Materialien hat in den letzten Jahren eine wesentliche Verbesserung erfahren. Statt der früher allgemein üblichen Titration nach Volhard kann man mit gutem Erfolg folgendes Prinzip benutzen. Mercurinitrat gibt in saurer Lösung mit Nitroprussidnatrium einen Niederschlag. Mercurichlorid gibt unter den gleichen Bedingungen keinen Niederschlag. Läßt man daher in eine chloridhaltige Lösung Mercurinitrat fließen, so tritt die Trübung erst dann auf, wenn keine Chlor-Ionen mehr zur Bildung von QuecksilberII-chlorid vorhanden sind. Die Methode ist dem Prinzip nach schon 1918 von E. Votoček[3]) beschrieben worden. Auch Helmut Müller[4]), E. Geyer und A. Rotsch[5]) sowie J. W. Cavett und C. E. Holdridge[6]) haben Arbeitsvorschriften angegeben. Die Vorschrift von Geyer und Rotsch wird hier wiedergegeben.

Lösungen. 1. 3,09 *g* Mercurinitrat $Hg(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$ werden unter Zusatz von so viel konz. Salpetersäure, daß eine klare Lösung entsteht, in Wasser zu 1000 *ccm* aufgelöst. Der Titer der Lösung wird gegen eine 0,01 n-Natriumchloridlösung bestimmt. 2. Zur Eiweißfällung 10%ige Natriumwolframatlösung und 3%ige Schwefelsäure. 3. 0,5%ige Nitroprussidnatriumlösung, frisch hergestellt.

Ausführung. 2,00 *ccm* Blut oder Serum werden mit 10 *ccm* Wasser hämolysiert, dann mit je 2,0 *ccm* Wolframatlösung und Schwefelsäure versetzt und auf 20,0 *ccm* aufgefüllt. Vom Filtrat werden 5,00 *ccm* mit genau 3 Tropfen Nitroprussidnatriumlösung versetzt und sofort aus einer Mikrobürette mit der Mercurinitratlösung titriert, bis sich vor einem schwarzen Hintergrund eine bleibende Trübung bemerkbar macht. Man bestimmt ebenfalls einen Leerwert, indem man 5,00 *ccm* der entsprechend verdünnten Fällungsmittel ebenso behandelt, d. h. bis zur sichtbaren Trübung titriert, wozu im allgemeinen 0,03—0,05 *ccm* erforderlich sind. Dieser Wert ist vom Hauptversuch in Abzug zu bringen. Da 0,5 *ccm*

[1]) Congr. int. Quim. apl. IX. Congr. 4, 594 (1934); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 2890 (1937). — [2]) Riechstoff-Ind. 5, 156 (1930); 6, 57 (1931). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. 60, 417 (1921). — [4]) Biochem. Ztschrft. 213, 116, 121 (1929). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. 98, 382 (1934). — [6]) Journ. Lab. clin. Med. 18, 944 (1933); C. E. Holdridge und J. W. Cavett, Journ. Labor. clin. Med. 20, 303 (1934).

Blut bzw. Serum zur Analyse gelangten, läßt sich die Chloridmenge unter Berücksichtigung des Titers leicht berechnen. Es gelingt auch noch, in 0,1 *ccm* Blut die Chloride auf diese Weise zu bestimmen.

Harn verdünnt man etwa 20fach und nimmt von dieser Verdünnung 10 *ccm*, die mit 5 *ccm* Sulfosalicylsäure-Lösung gefällt werden. Vom Filtrat verwendet man 10 *ccm*, die wie oben beschrieben titriert werden.

An Stelle des Nitroprussidnatriums kann man nach K. Lang[1]) sowie J. V. Dubský und J. Trtílek[2]) Diphenylcarbazid oder Diphenylcarbazon als Indikator benutzen (0,1% in Alkohol). Man setzt dem wie oben beschrieben bereiteten Filtrat 5 Tropfen Indikator zu und titriert mit Mercurinitrat bis zum Auftreten einer Blaufärbung. Die zu untersuchende Lösung soll schwach sauer sein, jedoch darf der Säuregehalt 0,05 n nicht übersteigen, weil sonst der Umschlagpunkt nicht mehr scharf ist. Es ist auch nicht empfehlenswert, mit schwächeren als 0,005 n-Lösungen zu titrieren.

Die beiden Methoden sind gleichwertig und geben ausgezeichnete Resultate. Ihr Vorteil gegenüber früheren Methoden besteht besonders darin, daß nicht verascht werden muß, was einen großen Zeitgewinn bedeutet, ohne die Genauigkeit zu beeinflussen. Die Methode von N. Berend[3]), nach der die überschüssigen Silber-Ionen mit Jodat gefällt werden, gibt bei sehr kleinen Mengen wegen der Löslichkeit des Silberjodats keine zuverlässigen Werte. Dagegen ist ein ähnliches Prinzip, die Silber-Ionen mit Jodat-Jodid zu titrieren, von F. C. McLean und D. D. van Slyke[4]) angegeben worden, welches von R. K. Christy und W. Robson[5]) für Blut und Harn modifiziert worden ist.

Lösungen. 5,808 *g* Silbernitrat auf 1000 *ccm* Wasser und 5,6763 *g* Kaliumjodid auf 1000 *ccm* Wasser; je 1,00 *ccm* der Lösungen entsprechen genau 2,0 *mg* Natriumchlorid; konz. Salpetersäure; etwa 0,01 n-Kaliumbijodatlösung (0,325 *g* in 1000 *ccm*); 1%ige Stärkelösung.

Ausführung. Die Eiweißfällung erfolgt mit Natriumwolframat und Schwefelsäure wie oben angegeben. Zu 20 *ccm* Filtrat von Blut oder Harn kommen 1 *ccm* Salpetersäure und 4,00 *ccm* Silbernitratlösung oder mehr, jedenfalls müssen die Silber-Ionen im Überschuß sein. Nach einigem Stehen füllt man auf ein bekanntes Volumen, z. B. 50 *ccm*, auf und fügt zu 20 *ccm* Filtrat 1 *ccm* Kaliumbijodatlösung und etwas Stärke. Man titriert alsdann mit der Kaliumjodidlösung bis zum Auftreten einer bleibenden Blaufärbung. Der Verbrauch an Kaliumjodid gibt im Vergleich mit einem Leerwert an, wieviel Silber im Überschuß vorhanden war, woraus sich wiederum der Verbrauch durch Fällung als AgCl berechnen läßt. Bei der Titration spielt sich folgender Vorgang ab. Das Kaliumjodid setzt sich einerseits mit den Silber-Ionen um unter Bildung von unlöslichem Silberjodid. Andererseits setzt es sich auch mit dem Jodat unter Abscheidung von freiem Jod um, welches aber auch

[1]) Biochem. Ztschrft. **290**, 289 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **96**, 358 (1934); Mikrochem. **15**, 95 (1934). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **99**, 157 (1934). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **55**, 347 (1916). — [5]) Biochem. Journ. **22**, 571 (1928).

sofort Silberjodid bildet. Die zuerst auftretende Blaufärbung verschwindet darauf wieder und bleibt erst bestehen, wenn keine Silber-Ionen mehr vorhanden sind. Es kommt also nicht darauf an, den Titer der Jodatlösung zu kennen, sondern den der Jodidlösung. Da die Fällung der Silber-Ionen als sehr schwerlösliches Silberjodid erfolgt und der Umschlag von Farblos zu Blau scharf ist, sind die erhaltenen Werte sehr zuverlässig.

Weitere Methoden, die für Spezialfälle wichtig sein können, siehe bei K. Hinsberg und K. Lang[1]).

Zur Bestimmung des Chlorgehaltes von Blutkörperchen und Plasma gibt M. Paget[2]) folgende Anweisung: Man setzt dem Blut am besten 2‰ Natrium- oder Kaliumoxalat zu und zentrifugiert darauf in geeichten Zentrifugengläsern, um das Volumen von Plasma und Erythrocyten bestimmen zu können. Dies muß spätestens ½ Stde. nach Blutentnahme geschehen sein. Das Plasma wird abgehoben und nacheinander mit 4 *ccm* Wasser, 1 *ccm* 15%iger Kaliumferrocyanidlösung und 2 *ccm* 11,2%iger Zinkacetatlösung versetzt. Anschließend füllt man auf ein bekanntes Volumen auf, schüttelt durch, filtriert und erhält ein wasserklares, eiweißfreies Filtrat.

Die Blutkörperchen werden zweimal auf der Zentrifuge mit isotonischer Zuckerlösung gewaschen; von dem Blutkörperchenbrei werden 3 *ccm* mit ungefähr 75 *ccm* Wasser hämolysiert; das Eiweiß daraus wird mit etwa 0,6 *ccm* Kaliumferrocyanidlösung und 1,2 *ccm* Zinkacetatlösung gefällt. Man füllt auf 250 *ccm* auf, schüttelt heftig, filtriert und erhält immer ein farbloses, eiweißfreies Filtrat. Die Chlorbestimmung erfolgt nach bekannten Methoden.

Bestimmung der Bromide. Zur Bestimmung der Bromide ist prinzipiell zu sagen, daß hierfür die Abtrennung von Chlor und Jod sehr wichtig ist, weil z. B. im Blut auf etwa 0,4 *mg* Brom 350 *mg* Chlor und 0,17 *mg* Jod kommen. Für das Chlor fallen demnach die beiden anderen Halogene nicht ins Gewicht, wohl aber ist das Chlor bei der Brombestimmung zu berücksichtigen und auf eine genaue Trennung oder eine spezifische Reaktion für Brom zu achten. Nach T. Leipert[3]) sind im Blut 0,16—0,40 *mg*-%, im Blutplasma 0,18—0,45 *mg*-% vorhanden. Es besteht also eine gewisse Retention in den Erythrocyten, es liegt aber keine Brom-Eiweißverbindung vor und die Ausscheidung im Harn geht parallel der des Chlors, so daß kein Anhalt für eine physiologische Bedeutung des Broms vorhanden ist.

Nach Fr. L. Hahn[4]) kann man mit Hilfe von Fluorescein Brom gut bestimmen.

Ein ähnliches Verfahren stammt von R. Indovina[5]), verbessert von H. Kirchhof[6]). Diese Verfahren sind aber durch Verwendung von fuchsinschwefliger Säure umständlicher.

[1]) Medizinische Chemie (1938). — [2]) Journ. Pharm. Chim. [8] **25**, 103 (1937). — [3]) Biochem. Ztschrft. **280**, 416 (1935). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **108**, 39 (1937); **109**, 351 (1937). — [5]) Biochem. Ztschrft. **275**, 286 (1934). — [6]) Klin. Wochenschrift **14**, 1755 (1935).

Über die Bestimmung des Jods ist bereits eingehend berichtet worden[1]). Inzwischen ist eine Arbeit von W. Ruff[2]) über die Bestimmung kleiner Jodmengen in Organen, besonders in Schilddrüsen von Rindern, erschienen.

Es wird auf die alte Methode von Th. v. Fellenberg zurückgegriffen, aber unter Zusatz von viel Pottasche bei tiefer Temperatur verascht. Dabei sollen keine Jodverluste entstehen. Das Extraktionsverfahren ist außerordentlich zeitraubend. Es wird folgende Vorschrift gegeben:

Auf den Boden einer kleinen Porzellanschale von 6 *cm* Durchmesser und 2 *cm* Tiefe bringt man 0,5 *g* fein gepulvertes Carbonat, darauf gleichmäßig verteilt 0,1 *g* Schilddrüsenpulver; das Ganze wird mit 3—5 *g* feinem Kaliumcarbonat überdeckt. Es wird auf dem Sandbad erhitzt, bis aller Geruch nach organischer Substanz verschwunden ist, zuletzt mit kleiner direkter Flamme, bis keine stechenden Gerüche mehr wahrnehmbar sind. Zur Extraktion des Kaliumjodids rührt man mit heißem Wasser zu einer dünnen Paste an, die aber noch schwerflüssig sein soll, und extrahiert darauf mit 5 *ccm* Alkohol, indem man mit einem verdickten Glasstab 15—20 Min. rührt. Diese Extraktion muß fünfmal wiederholt werden. Der Alkohol wird abfiltriert, das Filter nachgewaschen, der Alkohol auf dem Wasserbad vollkommen verdampft, der Rückstand mit Bromwasser oxydiert und in 6—7 *ccm* Wasser aufgenommen; dann wird noch einige Minuten gekocht, um Alkoholreste zu entfernen, mit 0,05 n-Schwefelsäure und Lackmus neutralisiert, 0,1 *ccm* Schwefelsäure im Überschuß zugesetzt und nach dem Erkalten nach Zusatz von etwas Kaliumjodid mit Thiosulfat titriert. Der Jodgehalt der Schilddrüsen schwankt beträchtlich, und zwar werden die höchsten Werte im Winter, die niedrigsten im Sommer gefunden. Die Drüsen von den Tieren aus dem Küstengebiet sind jodreicher. Es ist immer nur ein ganz bestimmter Teil des Jods an Thyroxin gebunden. Die Hypophyse weiblicher Tiere enthält mehr Jod als die der männlichen Tiere, der Hypophysenvorderlappen ist reicher als der Hinterlappen. Den Jodgehalt anderer Organe gibt folgende Tabelle an.

Milz	10,37 *mg*-%	Jod
Nebenniere	5,5 „	„
Hoden	3,81 „	„
Ovarien	1,21 „	„
Bauchspeicheldrüsen	1,06 „	„
Placenta	0,74 „	„
Galle	0,48 „	„
Mamma	0,22 „	„
Leber	0,22 „	„

Bestimmung der Sulfate, der Schwefelsäureester und des sogenannten neutralen Schwefels. Der Schwefel kommt in der belebten Natur, abgesehen von seinem Vorkommen im Eiweiß, in verschiedenen Formen vor:

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **97**, 367 (1934). — [2]) Biochem. Ztschrft. **287**, 40 (1936).

1. Als anorganisches Sulfat; 2. als Schwefelsäureester, meist des Phenols, die durch Kochen mit Säuren gespalten werden können; 3. als Sulfosäuren z. B. im Taurin; 4. als Schwefel in Form von Sulfhydryl- und Disulfidverbindungen; 5. als flüchtige Schwefelverbindungen wie Mercaptane und Schwefelwasserstoff. Die Gruppen 2 bis 5 werden häufig unter dem Namen „Neutralschwefel" zusammengefaßt. Er wird meistens als Sulfat nach vollständiger Oxydation der organischen Substanz bestimmt. Im allgemeinen werden 3 Fraktionen bestimmt:

A. Präformiertes anorganisches Sulfat; B. Gesamtsulfat, nach Spaltung der Ester mit Säure; C. Gesamtschwefel, nach vollständiger Veraschung.

Zur Veraschung bedient man sich am besten einer Mischung von Salpetersäure und Perhydrol oder eines Brom-Salpetersäure-Gemisches. Von den verschiedenen Vorschlägen, die zur Bestimmung der Sulfat-Ionen bei Mikromengen gemacht worden sind, hat sich vor allem die Benzidinmethode durchzusetzen vermocht, obschon sie keine ideale Methode ist, weil die Eigenlöslichkeit des Benzidinsulfates noch sehr merklich ist. Sie beträgt 9,3 *mg*-% in Wasser, 8,76 *mg*-% in Aceton und 5,24 *mg*-% in Alkohol. Außerdem werden sehr leicht Phosphate mitgefällt, wenn nicht genügend freie Salzsäure vorhanden ist, was aber wieder den Nachteil hat, daß dann der Niederschlag sehr leicht durch Benzidinhydrochlorid verunreinigt ist.

Weiter hat sich die Bariumchromatmethode eingebürgert, die darauf beruht, daß aus einer sauren Bariumchromatlösung ein Teil des Bariums als Sulfat ausgefällt wird. Nach Neutralisation bleibt also ein der Schwefelsäure äquivalenter Teil von Chromat in Lösung und kann leicht bestimmt werden. Fehler entstehen hier ebenfalls durch Phosphate und durch reduzierende Stoffe, die einen Teil des Chromats reduzieren können. Eine derartige Vorschrift findet man bei S. Morgulis und Martha Hemphill[1]).

Eine colorimetrische Bestimmung der Sulfate in Blut und Serum haben T. V. Letonoff und J. G. Reinhold[2]) veröffentlicht. Sie fällen die Sulfate mit Benzidin aus, waschen den Niederschlag aus und bestimmen das im Niederschlag befindliche Benzidin durch eine Farbreaktion mit naphthochinonsulfosaurem Natrium.

Lösungen. 1. 0,4%ige Uranylacetatlösung. 2. 1%ige Lösung von Benzidin in Aceton; oft frisch ansetzen. 3. Benzidinstandardlösung: 0,1606 *g* gereinigtes Benzidinhydrochlorid werden in Wasser auf 200 *ccm*

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **102**, 457 (1935); siehe auch K. Lang, vgl. diese Ztschrft. **97**, 154 (1934). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **114**, 147 (1936). Weitere colorimetrische Benzidinmethoden siehe Alfred Friedrich und E. Bauer, vgl. diese Ztschrft. **104**, 461 (1936); E. G. Wakefield, Journ. of Biol. Chem. **81**, 713 (1929); A. Friedrich und F. Mandl, Ztschrft. f. physiol. Chem. **235**, 174 (1935); R. S. Hubbard, Journ. of Biol. Chem. **88**, 663 (1930); B. S. Kahn und S. L. Leiboff, Journ. of Biol. Chem. **80**, 623 (1928); D. P. Cuthbertson und S. L. Tompsett, Biochem. Journ. **25**, 1237 (1931).

gelöst und zum Gebrauch 10fach verdünnt. 1,00 *ccm* dieser Verdünnung entspricht 0,01 *mg* S. Die Lösung muß in der Kälte aufbewahrt werden. 4. Boratpuffer: 1 *g* Borsäure in 100 *ccm* 0,1 n-Natronlauge. 5. 0,15%ige Lösung von *β*-naphthochinonsulfosaurem Natrium in Wasser.

Reinigung des käuflichen Benzidinhydrochlorids: Man löst 5 *g* in 200 *ccm* 5%iger Salzsäure bei 50° C, filtriert und setzt 20 *ccm* konz. Salzsäure zu. Es wird in Eiswasser gekühlt und nach 30 Min. kann man die ausgefallenen Krystalle absaugen, mit kalter verdünnter Salzsäure waschen und im Vakuum trocknen. Die trockenen Krystalle werden noch zweimal mit je 25 *ccm* Alkohol und viermal mit Äther gewaschen und wieder getrocknet.

Ausführung. 6 *ccm* Uranylacetatlösung werden in einem Zentrifugenglas langsam mit 2,00 *ccm* Blut oder Serum versetzt. Es fallen die Eiweißkörper und die Phosphate aus. Nach einiger Zeit schleudert man ab und versetzt 4,00 *ccm* des klaren Zentrifugats in einem zweiten Zentrifugenglas mit 1 *ccm* Eisessig und 9 *ccm* Benzidinlösung in Aceton. Die Fällung muß mindestens 30 Min. in Eiswasser stehenbleiben; sie wird dann zentrifugiert, der Niederschlag mit 14 *ccm* Aceton ausgewaschen, getrocknet, in 1 *ccm* Boratpuffer bei 60° gelöst und schließlich mit 10 *ccm* Wasser und 1 *ccm* Naphthochinonreagens versetzt. Nach 5 Min. gibt man noch 2 *ccm* Aceton zu und kann nun nach 5 Min. die rote Farbe colorimetrieren (Zeiss Stufo Filter S 47). Entsprechende Ansätze mit der Standardbenzidinlösung werden unter gleichen Bedingungen angesetzt, indem je nach der Menge Benzidinlösung entsprechend weniger Wasser genommen wird, d. h. das Flüssigkeitsvolumen muß immer 14 *ccm* betragen. Mit dieser Methode wird etwa 1 *mg*-% anorganischer Sulfatschwefel im Serum gefunden.

Die Methode ist auch für Harn brauchbar, der indessen stark verdünnt werden muß. Im allgemeinen nimmt man auf 1,00 *ccm* Harn 4 *ccm* Uranylacetatlösung und 5—10 *ccm* Wasser und verwendet zur Fällung 1,00 *ccm* dieses Filtrates.

St. Lorant[1]) fällt die Sulfate ebenfalls als Benzidinsalz. Der Niederschlag wird ausgewaschen, in heißem Wasser gelöst und in einem sauren Acetatpuffer mit p-Dimethylaminobenzaldehyd zu einem Farbstoff kondensiert, dessen Konstitution nicht näher angegeben ist. Die maximale Farbe ist nach 1 Stde. entwickelt, bleibt dann 12—24 Stdn. konstant und kann während dieser Zeit colorimetrisch bestimmt werden. Die Methode ist umständlich und scheint gegenüber anderen colorimetrischen Methoden keine Vorteile zu besitzen.

Dagegen ist es wichtig, wie St. Lorant und H. Herzog[2]) betonen, besonders bei der Bestimmung der Gesamtsulfate die Chlor-Ionen-Konzentration möglichst niedrig zu halten, weil sonst Benzidinhydrochlorid mit dem Sulfat zusammen ausfällt. Er verwendet deshalb z. B. zur Hydrolyse des Trichloressigsäurefiltrates von Serum nur 0,75 *ccm* 0,1 n-Salzsäure.

[1]) Biochem. Ztschrft. **289**, 425 (1937). — [2]) Biochem. Ztschrft. **292**, 98 (1937).

Eine titrimetrische Benzidinmethode gibt E. Øllgaard[1]) an. Er titriert direkt unter Verwendung von Rhodizonsäure als Indikator.

Lösungen. 1. 20%ige Trichloressigsäure. 2. 1%ige Benzidinlösung in Aceton. Täglich frisch. 3. Alkoholmischung: 6 *g* Ammoniumchlorid und 6 *g* krystallisiertes Magnesiumchlorid werden in 60 *ccm* Wasser gelöst; nun wird mit Alkohol zu einem Liter aufgefüllt. 4. 0,02 n-Lösung von Bariumchlorid in kohlendioxydfreiem Wasser. 5. Indikator: 1 *mg* Natriumrhodizonat, in einigen Kubikzentimetern Wasser gelöst. Die Lösung ist nur etwa 1 Stde. haltbar.

Ausführung. 2,00 *ccm* Serum werden mit 2 *ccm* Wasser und 2 *ccm* Trichloressigsäure enteiweißt und nach 10 Min. filtriert; dann werden 2 *ccm* Filtrat in einem passenden Zentrifugenglas mit 5 *ccm* Benzidinlösung 1 Stde. sich selbst überlassen. Darauf wird zentrifugiert, die Flüssigkeit abgegossen, das Glas mit der Mündung nach unten auf ein Filtrierpapier gestellt und nach 10 Min. nochmals mit 10 *ccm* Aceton ausgewaschen, ohne dabei den Niederschlag aufzuwirbeln. Es wird erneut abgeschleudert. Man läßt das Aceton ablaufen bzw. verdampfen und kann nach etwa 10 Min. den Niederschlag in 1 Tropfen 0,1 n-Natronlauge lösen. Dann setzt man 2 *ccm* Alkoholmischung zu und bringt das Glas in ein Wasserbad von 65—70°. Gerührt wird mit einem kohlendioxydfreien Luftstrom. Wenn nach ½—1 Min. die Lösung die Temperatur des Bades angenommen hat, wird mit Bariumchlorid aus einer Rehberg-Bürette mit lang ausgezogener Spitze, die in die Flüssigkeit eintaucht, titriert, bis eine deutliche Rotfärbung bestehen bleibt. Eine vorübergehende Gelbfärbung ist nicht maßgebend. Bleibt die rote Farbe bestehen, nimmt man die Bürettenspitze aus der warmen Lösung, wartet, bis sich die Spitze abgekühlt hat, füllt sie wieder mit Flüssigkeit bis zum Ende, um nun erst den Verbrauch an Bariumchlorid abzulesen. Die Titration darf wegen der Unbeständigkeit des Indikators nicht zu lange dauern. 1 *cmm* 0,02 n-Bariumchloridlösung entspricht 0,3206 γ Schwefel. Ein Blindwert muß immer abgezogen werden. Die Methode soll für Vollblut nicht brauchbar sein.

Eine gleichartige makroanalytische Methode haben R. Strebinger und L. v. Zombory[2]) angegeben.

Eine weitere Methode, die gleichsam ein Mittelding zwischen Benzidin- und Chromatmethode darstellt, stammt von K. Yoshino[3]). Die Methode ist besonders zur Untersuchung von Milch geeignet, läßt sich aber auch auf andere Substrate übertragen. Sie stellt eine Modifikation der Methode von A. Sato und Hoshi[4]) zur Bestimmung des Schwefels im Urin dar. Die Sulfate werden durch eine bekannte Menge Barium-

[1]) Biochem. Ztschrft. **274**, 181 (1934). — Weitere titrimetrische Benzidinmethoden unter Verwendung von Permanganat zur Oxydation sind vorgeschlagen worden von: C. L. Cope, Biochemical Journ. **25**, 1183 (1931); Power, Journ. of Biol. Chem. **105**, 67 (1934); W. S. Hoffman und R. Cardon, Journ. of Biol. Chem. **109**, 717 (1935). — [2]) Diese Ztschrft. **105**, 346 (1936). — [3]) Tohoku Journ. exp. Med. **30**, 501 (1937). — [4]) Tohoku Igaku Zasshi **5**, 1 (1920).

chlorid gefällt; der Überschuß an Barium wird als Chromat niedergeschlagen, dieses in Salzsäure gelöst und mit Benzidin in Reaktion gebracht. Die entstehende Farbe (gelb-braun) wird sofort colorimetriert.

Reagenzien. Kaliumchromat: 2,427 *g* auf 100 *ccm*. Davon werden 2 *ccm* auf 1000 verdünnt; dann entsprechen 5,00 *ccm* 0,00010 *g* SO_3. Bariumchloridlösung: 1,525 *g* Bariumchlorid ($BaCl_2.2H_2O$) auf 1000 *ccm* Wasser. Benzidin-Salzsäure: 4,0 *g* Benzidin werden mit Wasser verrieben, in einen Meßkolben übergeführt, mit 4 *ccm* Salzsäure (D 1,19) versetzt und mit Wasser auf 500 *ccm* aufgefüllt. Nach einiger Zeit entsteht ein Niederschlag, die Lösung kann aber trotzdem lange benutzt werden. Acetatmischung: 10 *g* Natriumacetat und 3 *ccm* Eisessig werden mit Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt. Gesättigte Kaliumchromatlösung. 0,2 n-Salzsäure. 0,33%ige Uranylacetatlösung. 95%iger Alkohol. Aufschwemmung von 0,7 *g* Aluminiumoxydhydrat (Merck) in 100 *ccm* destilliertem Wasser.

Ausführung. Zu 2,00 *ccm* menschlicher Milch setzt man 0,5 *ccm* Uranylacetatlösung, 0,5 *ccm* Acetatmischung und 5,0 *ccm* Alkohol, hängt unter Schütteln in ein kochendes Wasserbad, bis Koagulation eingetreten ist, kühlt ab, gibt dann 2 *ccm* Aluminiumoxyd-Aufschwemmung hinzu, schüttelt kräftig durch und füllt auf 10 *ccm* auf. Zu genau 5,00 *ccm* des klaren Filtrates gibt man in einem konischen Zentrifugenglas 1,00 *ccm* Bariumchloridlösung, rührt mit einem Glasstab 5 Min. um und zentrifugiert nach dieser Zeit ebenfalls 5 Min. Vom Zentrifugat entnimmt man 3 *ccm* in ein anderes Zentrifugenglas, setzt 3 Tropfen gesättigte Kaliumchromatlösung zu, zentrifugiert nach einiger Zeit, dekantiert die überstehende Flüssigkeit, wäscht den Niederschlag zweimal mit 2 *ccm* destilliertem Wasser aus und fügt danach 1 *ccm* Salzsäure zu. Die Lösung wird auf 10,0 *ccm* aufgefüllt und ein aliquoter Teil, der sich nach der Menge Bariumchromat richtet, abpipettiert und so viel Salzsäure zugegeben, daß im ganzen 1 *ccm* Salzsäure vorhanden ist. Vgl. Tab. I.

Tabelle I.

A *ccm* der Bariumchromat-Lösung	*ccm* Salzsäure, die zugesetzt werden müssen
3,00	0,7
4,00	0,6
5,00	0,5
6,00	0,4

Zuletzt wird nach Zusatz von 1 *ccm* Benzidinlösung auf 10,0 *ccm* aufgefüllt und die Farbe nach 1 Stde. gemessen. Eine oder mehrere Standardlösungen werden ebenso behandelt und direkt verglichen, oder es wird in einem Absolutcolorimeter die Extinktion gemessen.

Bei Verwendung eines gewöhnlichen Colorimeters ist bei den angegebenen Mengen der Gehalt an

$$SO_3 \text{ in } 100\ ccm \text{ Milch} = (0{,}5 \frac{\text{Ablesung des Standards}}{\text{Ablesung der Probe}} \times \frac{2}{A}) \times 100\ mg.$$

Der Fehler beträgt bei einer absoluten Menge von 0,1 *mg* $SO_3 \pm 3{,}6\%$. Gelegentlich sind Abweichungen bis 9% anzutreffen. Die Dauer einer Analyse beträgt 3 Stdn.

Bestimmung der Phosphorsäure und ihrer Ester usw. Die Phosphorsäure kommt im Organismus teils in den verschiedensten Verbindungen, teils auch frei als anorganisches Phosphat vor. Ihr Vorkommen ist dem der Sulfate zu vergleichen, aber bei weitem mannigfaltiger. Im allgemeinen unterscheidet man 3 Hauptgruppen:

1. Kolloidale phosphorhaltige Verbindungen: Phosphorproteide, Nucleoproteide. 2. Ätherlöslicher Phosphor oder Lipoidphosphor. 3. Säurelöslicher Phosphor, der alle Verbindungen umfaßt, die bei einer sauren Eiweißfällung in Lösung bleiben. Hierzu gehören: Anorganische Phosphorsäure, Nucleotide z. B. Adenylsäure, Kohlenhydratphosphorsäureester, Triosephosphorsäureester, Phosphobrenztraubensäure, Phosphoglycerinsäure, Glycerinphosphorsäure und schließlich noch die Phosphagene, die amidartig gebunden sind. Die einzelnen Verbindungen unterscheiden sich durch relative Beständigkeit gegenüber Säuren, und man kann die Ester durch fraktionierte Hydrolyse bestimmen. Am leichtesten werden die Phosphagene gespalten; man bestimmt sie schon als anorganisches Phosphat mit, wenn man unter normalen Umständen enteiweißt. Daher sind zur Bestimmung des wahren anorganischen Phosphates besondere Vorsichtsmaßregeln erforderlich, die sich sowohl auf die Vorbereitung des Substrates als auch auf die Art der Phosphatfällung beziehen.

In einem früheren Referat[1]) sind die wesentlichen Methoden bereits besprochen. Als Standardmethode kann das Verfahren von K. Lohmann und L. Jendrassik[2]) gelten, das auf der Methode von C. H. Fiske und Y. Subbarow[3]) beruht. Wesentlich ist, das Eikonogen[4]) umzukrystallisieren und stets nur rein weiße Präparate zu verwenden. An Stelle des Eikonogens, welches im Handel nicht immer zu haben ist, wird von Müller[5]) Amidol, 2,4-Diamidophenolchlorhydrat empfohlen, doch ist die Farbtiefe bei gleichen Phosphatmengen gegenüber dem Eikonogen verschieden, und man muß besondere Eichkurven aufnehmen.

Bei der Entwicklung der blauen Farbe, die auf Zusatz von Eikonogen oder Amidol entsteht, ist es vorteilhaft, nach Lohmann und Jendrassik[6]) 7 Min. in ein Wasserbad von 37° zu stellen und nachher in ein solches von Zimmertemperatur. Dadurch ist die Farbentwicklung gleichmäßiger. Im Stufenphotometer von Zeiss wird mit dem Filter S 61 gemessen. Es ist ferner wesentlich, daß alle Proben, auch diejenigen zur Aufnahme der Eichkurve, gleiche Säurekonzentration, und zwar sowohl an Trichloressigsäure als auch an Schwefelsäure haben.

Nach D. R. Davies und W. C. Davies[7]) stört eine Reihe von Substanzen, aber nur in relativ großer Konzentration. Es dürfen in 25 *ccm* der Colorimeterlösung vorhanden sein: Citronensäure 30 *mg*, Oxalsäure und Brenztraubensäure 50 *mg*, Weinsäure 90 *mg*, Äpfel- und Milchsäure

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **104**, 371 (1936). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **95**, 297 (1933). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **85**, 110 (1931). — [4]) 1,2,4-Aminonaphtholsulfosäure, vgl. diese Ztschrft. **104**, 378 (1936). — [5]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **237**, 35 (1935). — [6]) a. a. O. — [7]) Biochemical Journ. **26**, 2046 (1932); vgl. auch diese Ztschrft. **102**, 427 (1935).

120 *mg* und Glykolsäure 250 *mg*. Werden diese Mengen überschritten, so muß die Molybdatkonzentration erhöht werden. Einen wesentlichen Einfluß übt noch die Arsensäure aus, die mit Molybdat denselben reduzierbaren Komplex bildet wie die Phosphorsäure. Man schaltet sie am besten aus durch Reduktion zum dreiwertigen Arsen, das nicht mehr stört. Als Reduktionsmittel verwendet L. B. Pett[1]) schweflige Säure. Eine ähnliche Methode geben A. Schäffner und F. Krumey[2]) an. Weiteres siehe bei R. Ammon und K. Hinsberg[3]). Es muß noch betont werden, daß auch Kieselsäure ähnlich stört wie Arsensäure.

Im normalen menschlichen Blut finden sich folgende Phosphatfraktionen:

Anorganisches Orthophosphat	etwa	3—4 *mg*-%
Pyrophosphat	„	5—6 „
Hexoseester	„	6 „
Diphosphoglycerinsäure	„	11 „
Gesamter säurelöslicher Phosphor . . .	„	25 „

Die Bestimmung der Phosphorsäure mit Hilfe von 8-Oxychinolin führt man nach C. J. King und G. E. Delory[4]) in folgender Weise aus.

Prinzip. Die Phosphorsäure wird als 8-Oxychinolinsalz

$$[(C_9H_7ON)_3 \,.\, H_7(P[Mo_2O_7]_6) \,.\, 2\,H_2O)]$$

der Phosphormolybdänsäure gefällt, worauf das im Niederschlag befindliche Chinolin colorimetrisch mit dem Phenolreagens von O. Folin und V. Ciocalteu[5]) bestimmt wird.

Lösungen. I. Phosphorhaltige Stammlösung = 2,194 *g* Monokaliumphosphat auf 500 *ccm* (1 *mg* P im Kubikzentimeter). II. Phosphorhaltiger Vergleichsstandard: Lösung I, 500fach verdünnt (2 γ P im Kubikzentimeter). III. 0,8 *g* 8-Oxychinolin und 4,2 *g* Ammoniummolybdat werden getrennt in 5 n-Salzsäure gelöst, die Lösungen nachher gemischt und auf 100 *ccm* mit Salzsäure aufgefüllt. IV. 0,1 n-Natronlauge. V. Phenolreagens. 100 *g* krystallisiertes Natriumwolframat ($Na_2WO_4 \,.\, 2\,H_2O$) und 25 *g* Natriummolybdat ($Na_2MoO_4 \,.\, 2\,H_2O$) werden in 700 *ccm* Wasser gelöst. Dann setzt man 50 *ccm* 85%ige Phosphorsäure zu, nebst 100 *ccm* konz. Salzsäure und kocht die Mischung 10 Stdn. am Rückflußkühler. Gegen Ende der Kochperiode wird mit 150 *g* Lithiumsulfat, 50 *ccm* Wasser und einigen Tropfen Brom versetzt. Um den Bromüberschuß zu vertreiben, wird noch etwa 15 Min. ohne Rückfluß weiter gekocht und nach dem Abkühlen auf 1 *l* aufgefüllt. Das Reagens soll keinen grünlichen Schimmer haben und vor Licht und Staub geschützt aufbewahrt werden. VI. 10%ige Sodalösung. VII. 20%ige Trichloressigsäure.

Ausführung. Zur Bestimmung des anorganischen Phosphors wird 0,1 *ccm* Blut mit 5,4 *ccm* Wasser hämolysiert und das Eiweiß mit 2 *ccm*

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **104**, 446 (1936). — [2]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **243**, 149 (1936). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **114**, 31 (1937/38). — [4]) Biochemical Journ. **31**, 2046 (1937) und Mikrochem. **22**, 125 (1937); durch Ber. ges. Physiol. **105**, 8 (1938). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **94**, 370 (1933).

Trichloressigsäure gefällt. 5 *ccm* Filtrat werden mit 1 *ccm* Lösung III in einem Zentrifugenglas versetzt und 30 Min. in ein Wasserbad von 60° eingestellt. Danach zentrifugiert man, dekantiert, stellt das Glas 5 Min. umgekehrt auf ein Fließpapier und wischt die Ränder gut ab. Der Niederschlag wird einmal mit eiskaltem Wasser gewaschen, indem gleichzeitig die Wände des Glases abgespült werden, und erneut zentrifugiert, das Wasser wird abgegossen und der Niederschlag in 5 *ccm* Lösung IV gelöst, die Lösung dann mit je 0,5 *ccm* Lösung V und VI versetzt und noch 5 Min. in ein Wasserbad von 40° eingestellt, damit sich die blaue Farbe entwickelt. Dann kann colorimetriert werden.

Zur Bestimmung des organischen säurelöslichen Phosphors wird 1 *ccm* Filtrat mit 0,2 *ccm* 60%iger Überchlorsäure bis zur Farblosigkeit erhitzt, nach dem Abkühlen mit Wasser verdünnt, mit 2 *ccm* n-Natronlauge neutralisiert und die Bestimmung wie oben beschrieben durchgeführt.

Es sei daran erinnert, daß das Phenolreagens nach den Angaben von H. Fujiwara und E. Kataoka[1]) mit einer großen Zahl von organischen Substanzen reagiert. Es ist daher notwendig, den Niederschlag gut auszuwaschen, um die in diesem Fall charakteristische Reduktion mit 8-Oxychinolin zu bekommen. Eine Zusammenstellung störender Substanzen findet sich bei K. Hinsberg und K. Lang[2]).

Nach K. Lang und M. Miethke[3]) verfährt man zur Enteiweißung der Milch vorteilhaft wie folgt:

In einen 100 *ccm*-Meßkolben gibt man 10 *ccm* 20%ige Trichloressigsäure und setzt tropfenweise unter Schütteln 5 *ccm* Milch zu. Nach einiger Zeit füllt man mit Wasser auf und bestimmt die einzelnen Fraktionen in aliquoten Teilen.

Es soll in der Milch eine außerordentlich labile Phosphatfraktion vorhanden sein, deren Nachweis nur bei neutraler Eiweißfällung gelingt. Es finden sich in der Milch etwa 30—35 *mg*-% wahrer anorganischer Phosphor, etwa 20 *mg*-% säurelabiler Phosphor und 1—8 *mg*-% schwer hydrolysierbare Ester neben sehr geringen Mengen leicht hydrolysierbaren Estern.

Ein besonderes Kapitel nimmt die Bestimmung der Phosphatfraktionen im Liquor ein, weil einerseits die Menge des zur Verfügung stehenden Materials in der Regel sehr beschränkt ist und weil andererseits auch die vorkommenden absoluten Mengen sehr klein sind. In dem nachstehenden Referat ist ein Arbeitsgang für eine derartige Analyse angegeben. Es werden gefunden:

Anorganischer Phosphor	1,02 —1,84	*mg*-%
Gesamter säurelöslicher Phosphor . .	1,36 —2,14	„
Lipoidphosphor	0,016—0,030	„
Gesamtphosphor	1,37 —2,15	„

[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **216**, 133 (1933); vgl. diese Ztschrft. **100**, 53 (1935). — [2]) Medizinische Chemie (1938). — [3]) Biochem. Ztschrft. **254**, 484 (1932).

Die Mikrobestimmung des Phosphors im Liquor haben C. Tropp, O. Seuberling und B. Eckardt[1]) wie folgt beschrieben:

Lösungen. 1. 14%ige Trichloressigsäure, reinst, mit redestilliertem Wasser hergestellt. 2. 7%ige Trichloressigsäure, reinst, mit redestilliertem Wasser hergestellt. 3. Molybdänschwefelsäurereagens. a) 93 *ccm* Schwefelsäure werden mit redestilliertem Wasser auf 1000 *ccm* verdünnt. b) 7,5 *g* Natriummolybdat pro anal. werden in redestilliertem Wasser zu 100 *ccm* gelöst. Kurz vor Gebrauch werden 3 Teile a und 1 Teil b gemischt. 4. Zinnchlorür-Stammlösung. 10 *g* Zinnchlorür p. a. werden in rauchender Salzsäure zu 25 *ccm* gelöst. Die Lösung ist 4 Wochen haltbar. Vor Gebrauch ist sie 200fach mit Salzsäure zu verdünnen. 5. n-Schwefelsäure. 6. Konz. Schwefelsäure p. a. 7. 30%iges Wasserstoffsuperoxyd p. a. 8. 0,1%ige Lösung von Phenolphthalein in Alkohol. 9. Natronlaugen, 40%ig und normal. 10. 96%iger redestillierter Alkohol. 11. Redestillierter Äthyläther. 12. Phosphatstandard: 1 *ccm* = 0,0025 bis 0,10 *mg* P.

Arbeitsgang. 1. Anorganischer Phosphor. 1,50 *ccm* Liquor werden mit 1,5 *ccm* 14%iger Trichloressigsäure enteiweißt, indem 3 Min. in einem siedenden Wasserbad erhitzt wird. Es wird 20 Min. zentrifugiert, und 2 *ccm* Zentrifugat werden in ein Glasstöpsel-Meßkölbchen eingebracht; in ein zweites Meßkölbchen kommen 2 *ccm* 7%ige Trichloressigsäure als Kontrolle. In beide Meßkölbchen kommen sodann 2 *ccm* Molybdänsäurereagens, wobei gründlich geschüttelt werden muß, damit ein gleichmäßiger p_H-Wert sich einstellt, was sehr wichtig ist. Unter leichtem Schwenken setzt man jetzt 1 *ccm* Zinnchlorürlösung hinzu, die Farbintensität ist nach einer halben Minute erreicht und bleibt für 2 Stdn. konstant. Man füllt die Meßkölbchen auf und mißt die Farbintensität im Stufenphotometer mit Filter S 75.

2. Säurelöslicher Phosphor. 2 *ccm* Zentrifugat, die wie oben gewonnen wurden, werden mit 3 Tropfen konz. Schwefelsäure in einem kleinen Kjeldahlkolben mit Marke bei 8 und 10 *ccm* über freier Flamme verascht (2 Min.). Nach dem Abkühlen werden 2 Tropfen Wasserstoffperoxyd zugegeben; nun wird bis zur Farblosigkeit erhitzt und dann abgekühlt. Der Kolbenhals wird mit Wasser abgespült; hierauf wird nochmals erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe aufsteigen, um alles Perhydrol zu zerstören. Der Kolbeninhalt wird mit 2—3 *ccm* Wasser verdünnt, zuerst mit 40%iger, dann mit n-Natronlauge gegen Phenolphthalein genau neutralisiert, hierauf bis auf 8 *ccm* aufgefüllt.

Nach Zugabe von 1 *ccm* Molybdänschwefelsäure gießt man den Kolbeninhalt in ein kleines Becherglas, läßt jetzt unter leichtem Schwenken Zinnchlorürlösung zufließen, womit die Probe zur colorimetrischen Bestimmung fertig ist. Die Zinnchlorürlösung muß im Becherglas zugesetzt werden, weil sonst die Durchmischung nicht rasch genug erfolgt und abweichende Colorimeterwerte erhalten werden.

3. Lipoidphosphor. 5 *ccm* Liquor werden mit 4 *ccm* Alkohol kräftig geschüttelt; dieses Verfahren wird mit 5 *ccm* Äther wiederholt. Nach

[1]) Biochem. Ztschrft. **290**, 320 (1937).

3 Min. wird der Äther abgetrennt und in ein Becherglas filtriert. Die wäßrige Lösung wird ein zweites Mal mit 5 *ccm* Äther ausgeschüttelt. Zur klaren Trennung sind jetzt mitunter 1—2 *ccm* Alkohol nötig. Die vereinigten Ätherauszüge engt man auf 2 *ccm* ein, führt in einen Veraschungskolben über, vertreibt den Äther vollkommen und verascht, wie oben beschrieben, mit 3 *ccm* Schwefelsäure.

4. Gesamtphosphor. 1 *ccm* Liquor wird mit 2 *ccm* Wasser und 0,5 *ccm* Trichloressigsäure (Verhinderung des Schäumens) sowie mit 3 Tropfen Schwefelsäure in einem kleinen Kjeldahlkolben verascht.

Die Methode ist auch für anderes Material brauchbar.

Der Lipoidphosphor kann nach dem Veraschen prinzipiell nach jeder Methode bestimmt werden. Meistens wird er dadurch gewonnen, daß mit Alkohol oder Äther das Eiweiß gefällt und der im Filtrat vorhandene, in Äther oder Petroläther lösliche Phosphor bestimmt wird. Einen anderen Weg schlagen B. Norberg und T. Teorell[1]) ein. Sie haben festgestellt, daß die Phosphatide mit dem Eiweiß durch Trichloressigsäure gefällt werden. Aus dem Niederschlag kann man sie nach dem Trocknen im Vakuum mit Alkohol-Äther in einem Extraktionsapparat oder besser nach B. Norberg[2]) mit Chloroform-Alkohol (1:3) extrahieren. Die Extraktion ist in 7 Stdn. beendet. Man braucht etwa 0,1 *g* fein verriebenes Organ oder 0,5 *ccm* Blut oder Plasma. (Ein kleiner praktischer Extraktionsapparat ist im Original angegeben.)

Auch oxydimetrisch sind die Phosphatide bestimmbar. Dies setzt aber voraus, daß sie von anderen organischen Stoffen quantitativ abgetrennt werden. Eine solche Vorschrift stammt von W. R. Bloor[3]). Nach ihm werden die Phosphatide in Aceton gelöst und dann mit Magnesiumchlorid in Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird abgetrennt und mit Silberchromat-Schwefelsäure in der Hitze oxydiert. Die Oxydation soll nach Bloor nach folgender Gleichung verlaufen:

$$2\,C_{42}H_{84}O_9NP + 239\,O = 84\,CO_2 + 81\,H_2O + 2\,H_3PO_4 + N_2.$$

Demnach würden verbrauchen

1 *mg* Lecithin 3,11 *ccm* 0,1 n-Bichromatlösung,
1 *mg* Cephalin 3,12 *ccm* 0,1 n-Bichromatlösung.

Tatsächlich findet man nur 94—97% der Theorie, und zwar weil, wie M. Jowell und E. W. Lawson[4]) gezeigt haben, die Lecithine nicht quantitativ gefällt werden und weil, wie S. Katsura, T. Hatakeyama und K. Tajima[5]) zeigen, die Oxydation nur bis zum Trimethylamin verläuft.

Die Oxydationsgleichung lautet also:

$$2\,C_{42}H_{84}O_9NP + 109\,O_2 = 78\,CO_2 + 72\,H_2O + 2\,N(CH_3)_3 + 2\,H_3PO_4.$$

Auf Grund dieser Gleichung verbraucht:

1 *mg* Stearyloleyllecithin 2,85 *ccm* 0,1 n-Bichromatlösung,
1 *mg* Palmityloleyllecithin 2,82 *ccm* 0,1 n-Bichromatlösung.

[1]) Biochem. Ztschrft. **264**, 310 (1933); vgl. diese Ztschrft. **104**, 380 (1936). — [2]) Biochem. Ztschrft. **269**, 1 (1934); vgl. diese Ztschrft. **104**, 381 (1936). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **82**, 273 (1929). — [4]) Biochemical Journ. **25**, 1981 (1934). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **104**, 381 (1936).

Die Autoren belegen dies durch eine Reihe von Analysen und zeigen auch, daß nach ihrer Methode noch 0,1 *mg* Lecithin, selbst aus Eiern dargestellt, richtig bestimmt werden kann. Wesentlich ist, daß die Oxydationsbedingungen genau eingehalten werden. Sie müssen im Original nachgelesen werden. Für die quantitative Fällung der Phosphatide wird folgende Vorschrift gegeben:

Eine Lösung, die Lecithine im Gemisch mit Neutralfetten und Cholesterin enthält, wird eingedampft und der Rückstand dann in 1 *ccm* Petroläther gelöst. Hierzu kommen 5 *ccm* reines Aceton. Man dampft weiter ab, wobei der Petroläther schneller verschwindet. Ist nur noch 1 *ccm* Lösung vorhanden, so setzt man 7 *ccm* einer gesättigten Lösung von Calciumchlorid ($CaCl_2 . 6 H_2O$) in wasserfreiem Aceton zu. Je nach der Menge Lecithin tritt sofort eine Trübung oder Fällung auf, die nach 1 Stde. durch ein entfettetes Filter abgetrennt wird. Das Filter wird zweimal mit Calciumchlorid-Aceton gewaschen, das Filtrat mit 0,5 *ccm* Wasser und 8 *ccm* Petroläther behandelt, wobei die Salze in den wäßrigen Teil gehen, während die Phosphatide im Petroläther sind. Der Petroläther wird in den Oxydationskolben gegossen, noch zweimal mit Petroläther nachgespült und alles Lösungsmittel verdampft. Der Rückstand wird wie üblich oxydiert.

Eine gleiche Menge des Extraktes wird, ohne die Phosphatide abzutrennen, eingedampft und oxydiert. Aus der Differenz des Verbrauchs an Oxydationsmittel läßt sich nach obiger Gleichung das Lecithin berechnen.

Eine weitere Möglichkeit der Phosphatidbestimmung ist durch Bestimmung des Cholins gegeben. Eine derartige Vorschrift stammt von W. Lintzel und G. Monasterio[1]) Die Diaminophosphatide können nach S. J. Thannhauser und P. Setz[2]) durch Fällung als Reineckat bestimmt werden. Es müssen aber mindestens 20 *mg* Substanz vorhanden sein. Im normalen menschlichen Blut werden 86—220 *mg* Diaminophosphatide gefunden. Als Konstitution des Niederschlages wird $C_{131}H_{256}N_{12}P_3O_{19}S_4Cr$ angegeben. K. Hinsberg.

---

[1]) Biochem. Ztschrft. **241**, 273 (1931); W. Lintzel und S. Fomin, vgl. diese Ztschrft. **94**, 452 (1933). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **116**, 533 (1936). — [3]) Eine vollständige Anleitung zur Bestimmung aller Lipoidfraktionen findet sich bei W. R. Wilson und A. E. Hansen, vgl. diese Ztschrft. **111**, 313 (1937/38); S. Katsura, T. Hatakeyama und K. Tajima, Biochem. Ztschrft. **269**, 231 (1934).